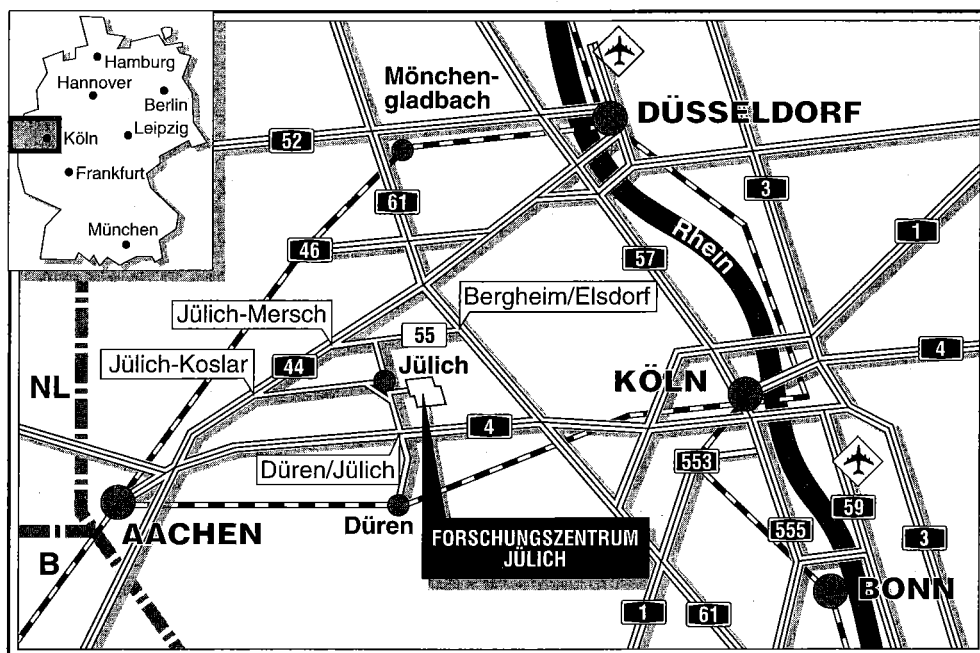


*Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik*

**Adsorption und Struktur von N₂ und CO
auf Cu(110) untersucht mittels Streuung
thermischer Heliumatome**

Jürgen Goerge



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3198

ISSN 0944-2952

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-3198

D5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon : 02461/61-61 02 · Telefax : 02461/61-61 03 · Telex : 833556-70 kfa d

**Adsorption und Struktur von N₂ und CO
auf Cu(110) untersucht mittels Streuung
thermischer Heliumatome**

Jürgen Goerge

Abstract

The adsorption and the structures of N₂ and CO adlayers on a Cu(110) single crystal surface have been studied with thermal energy helium scattering.

N₂ molecules form a physisorbed layer which is stable at temperatures up to 29 K. At low coverages N₂ forms a two-dimensional (2D) lattice gas phase which — due to *attractive* interactions between the physisorbed molecules — condensates at higher coverages into a 2D solid phase. From the dependence of the condensation coverage upon surface temperature a lateral interaction energy of $e_\ell = 5.5$ meV is determined. This value is surprisingly small if compared to the lateral interaction energies of rare gas atoms on Cu(110). From adsorption isotherms an isosteric heat of adsorption of the N₂ monolayer of $q_1 = 88$ meV per molecule is obtained. The sticking coefficient of N₂ on the bare Cu(110)-surface is low ($s_{\text{Cu}} = 0.32$). However, the effective sticking coefficient increases with nitrogen coverage and can be described by a ‘modified Kisliuk’ model: $s_{\text{eff}}(\Theta) = s_{\text{Cu}}(1 - \Theta) + s_{\text{N}_2}\Theta G(\Theta)$. The occurrence of a highly mobile transient state of N₂-molecules on the bare Cu(110) is discussed: Upon hitting an 2D N₂ island these transient molecules are converted into the localized physisorbed state. He-diffraction reveals that at all temperatures below 29 K and exposures from 0.4 to 3 Langmuir the N₂ molecules form a *high-order commensurate* (HOC) $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$ -structure with a nearly hexagonal unit cell. The exact number of N₂ molecules per unit cell (6, 7, or 8) and the orientation of the molecules cannot be determined from these data alone. At $T_S < 25$ K and exposures above 3 L the molecules form compressed phases. At $T_S < 22$ K and an exposure of 3.5 L the second N₂ layer starts to grow which is completed after 5.5 L. The energy of the perpendicular vibrational mode of the N₂ molecules has been determined from TOF data to $\hbar\omega = 4.2$ meV.

A model of the structure of the N₂ monolayer was calculated assuming semi-empirical pair potentials between the physisorbed N₂ molecules as well as between N₂ and the Cu(110) substrate. With the parameters of the Lennard-Jones potentials estimated from combination rules a holding potential with a well depth of about 86 meV and a perpen-

II

dicular vibration energy of $\hbar\omega = 5.4 \text{ meV}$ is obtained. Both values are in good agreement with the experiment. The minimization of the total energy of the monolayer by varying the positions and orientations of the molecules yields the observed $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$ -unit cell and allows the estimation of the number of molecules in the unit cell to seven molecules. These molecules are arranged in a *pinwheel* structure where one upright standing N_2 molecule is surrounded by six molecules lying flat on the surface.

In contrast to the N_2 molecule the isoelectronic CO is *chemisorbed* on Cu(110) and desorbs at 195 K. The lateral interaction between the adsorbed CO is *repulsive*, hindering the formation of close packed islands. Adsorption at $T_S > 110 \text{ K}$ results in a poorly ordered (3×1) -structure (exposure = 1.1 L) which transforms into a (2×1) -structure at an exposure of 1.67 L. Both structures are visible only at $T_S < 60 \text{ K}$ which is explained by a reversible order-disorder transition. Annealing both phases at $T_S = 160 \text{ K}$ considerably improves the order whereas heating to 170 K leads to a slow desorption. The (2×1) -structure appears to be the same which has been observed previously at a coverage of $\Theta_{\text{CO}} = 0.5$.

Adsorbing CO at $T_S < 50 \text{ K}$ results in a (3×1) -structure (exposure = 1.1 L) which transforms into a well ordered $c(4 \times 3)$ -structure at higher exposures (1.67 L). At even higher exposures this $c(4 \times 3)$ -structure becomes disordered along the $[001]$ direction and transforms into a $(7 \times n)$ -phase. Upon heating the (3×1) - and $c(4 \times 3)$ -structures to 120 K and 80 K, respectively, they become irreversibly disordered. Annealing at $T_S = 160 \text{ K}$ irreversibly leads to the well ordered (3×1) or (2×1) -structures obtained after adsorption of the same amount of CO at $T_S = 110 \text{ K}$ and subsequent annealing (see above). The fact that at $T_S = 50 \text{ K}$ the mobility of the CO is high enough to lead to a well ordered $c(4 \times 3)$ -structure whereas the (2×1) -structure obtained after exposure at $T_S = 120 \text{ K}$ is properly ordered only after annealing at 160 K leads to the conclusion that different adsorption sites and/or bonding states are populated depending on the adsorption temperature.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Wechselwirkungen	9
2.1	Physisorption	9
2.2	Chemisorption	12
2.3	Typische Eigenschaften adsorbierter Filme	13
2.4	Einfluß des Haltepotentials auf die Adsorbatschwingungen	15
3	Experimentelle Methoden	17
3.1	Streuung thermischer Heliumatome	17
3.1.1	Eigenschaften thermischer Heliumatome	17
3.1.2	Beugung	19
3.1.3	Die Intensität des gespiegelten Strahls	21
3.2	Die Heliumstreuapparatur	23
4	Physisorption von Stickstoff auf Cu(110)	29

4.1	Die Adsorption von Stickstoff auf verschiedenen Substraten	29
4.1.1	N ₂ auf Graphit	29
4.1.2	N ₂ auf Metallen	30
4.2	Adsorption von N ₂ auf Cu(110)	32
4.2.1	Der diffuse Streuquerschnitt eines N ₂ -Moleküls	33
4.2.2	Der Haftkoeffizient von N ₂ auf Cu(110)	34
4.2.3	Die isostere Wärme	39
4.2.4	Die laterale Wechselwirkungsenergie	40
4.3	Messung der Strukturen von N ₂ auf Cu(110)	42
4.3.1	Die unkomprimierte Monolage	42
4.3.2	Komprimierte Phasen	49
4.3.3	Struktur der zweiten N ₂ -Lage	52
4.4	Schwingungen der Stickstoffmoleküle	55
4.5	Rechnungen mit semi-empirischen Potentialen	57
4.5.1	Potential zwischen Adsorbat und Substrat	59
4.5.2	Das Potential zwischen N ₂ -Molekülen e_ℓ	61
4.5.3	Die Potential-Karte von N ₂ auf Cu(110)	62
4.5.4	Die Schwingungen des N ₂ -Moleküls	66
4.5.5	Ergebnisse für die Monolage	68

	3
5 Adsorption von Kohlenmonoxid auf Cu(110)	73
5.1 Einführung	73
5.2 Die Adsorption von CO auf Cu(110)	76
5.2.1 Der Haftkoeffizient von CO auf Cu(110)	81
5.2.2 Desorption des CO von Cu(110)	82
5.3 Strukturen von CO auf Cu(110)	83
5.3.1 Beugung niederenergetischer Elektronen	84
5.3.2 CO-Überstrukturen bei 50 K	85
5.3.3 CO-Phasen bei $T_S > 50$ K	87
5.3.4 Strukturmodelle von CO auf Cu(110)	93
5.3.5 Das Temperaturverhalten der getemperten Strukturen	95
6 Zusammenfassung	103

Kapitel 1

Einleitung

Struktur und Dynamik adsorbatbedeckter einkristalliner Metalloberflächen sind sowohl von grundlegendem wissenschaftlichen Interesse als auch wesentlich für das Verständnis vieler in der Technik wichtiger Prozesse. Auf der einen Seite sind Adsorbatschichten auf Festkörperoberflächen *quasi-zweidimensionale* physikalische Systeme, anhand derer man Theorien zu Ordnungs-Unordnungsphänomenen und zur Inselbildung in zwei Dimensionen experimentell studieren kann. Auf der anderen Seite ist z.B. die Katalyse von außerordentlicher Bedeutung für unser tägliches Leben. Man nutzt die Katalyse zwar intensiv in der Technik, aber die dabei auf atomarer Ebene ablaufenden Prozesse sind im Detail noch nicht vollständig verstanden. So ist es zum Beispiel wünschenswert zu wissen, warum eine bestimmte Metalloberfläche für eine Reaktion als guter Katalysator wirkt, dagegen eine andere, im Grunde verwandte Fläche, für denselben Zweck absolut ungeeignet ist. Oder aber warum kleinste Mengen bestimmter Verunreinigungen die chemischen Eigenschaften von Oberflächen derart verändern, daß keine Reaktionen mehr stattfinden: negativ gesprochen ist der Katalysator „vergiftet“, positiv gesehen ist die Oberfläche gegen äußere Einflüsse geschützt.

Um zu einem Verständnis der auf mikroskopischer Ebene ablaufenden Prozesse zu gelangen, muß man sowohl die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Atomen oder Molekülen und der Oberfläche als auch die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen adsorbierten Teilchen untereinander kennen. Da man die Potentiale, die den Kräften zwi-

schen den am System beteiligten Teilchen zugrunde liegen, nicht direkt messen kann, muß man versuchen, diese Information über Umwege zu erhalten.

So kann man aus geordneten Gleichgewichtsstrukturen und aus den elementaren Schwingungsanregungen (*Phononen*) der adsorbierten Teilchen auf die Potentiale schließen, da sowohl die Gleichgewichtsabstände als auch die Phononen durch die Wechselwirkungspotentiale bestimmt werden. Aus Messungen der Strukturen in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur und der Adsorbatbedeckung und aus Messungen der Phononen der Adsorbatschicht kann man, unterstützt durch Rechnungen, die Parameter einfacher Modellpotentiale bestimmen.

Als besonders einfache Adsorbate gelten Edelgasatome, da sie sphärische Symmetrie haben und sie praktisch keine chemischen Bindungen und Reaktionen eingehen. Sie sind nur durch die relativ schwachen *Van-der-Waals-Kräfte* an die Oberfläche gebunden (*physisorbiert*). Das Verhalten physisorbierter Edelgase wurde auf verschiedenen Substraten mit hexagonaler und rechteckiger Symmetrie experimentell und theoretisch untersucht [1–4] und gilt als weitgehend verstanden.

Schon einfache Moleküle aus zwei gleichen Atomen wie z.B. Stickstoffmoleküle (N_2) bilden wesentlich komplexere Systeme, welche einige zusätzliche Eigenschaften aufweisen. Von besonderem Interesse ist, ob das Molekül nach der Adsorption überhaupt noch als solches vorliegt, oder ob es bei der Adsorption dissoziiert. Desweiteren ist von Interesse, ob es sich bei der Bindung zum Substrat um *Chemisorption* handelt, bei der Adsorbat und Substrat chemische Bindungen eingehen, oder ob es sich um *Physisorption* handelt.

Da die adsorbierten Moleküle keine Kugelgestalt besitzen, sind die Orientierung der Moleküle untereinander als auch relativ zur Oberfläche zusätzliche Freiheitsgrade: so können beispielsweise die Molekülachsen entlang einer Richtung ausgerichtet sein, können aber auch in einem „*Fischgräten*–“ oder „*Wagenrad*–Muster angeordnet sein. Bei der Physisorption von N_2 auf Graphit wurde zum Beispiel eine Fischgrätenstruktur (engl.: „*Herringbone-Struktur*“) gemessen [5]. Anhand von Rechnungen [6] wurde dieses Strukturmodell bestätigt und für höhere Bedeckungen eine Wagenradstruktur (engl.: „*Pinwheel-Struktur*“) vorgeschlagen.

Im allgemeinen wird es von der Art des Substrats, von dessen Temperatur und der Adsorbatbedeckung abhängen, wie sich die Moleküle anordnen. Durch eine Änderung dieser Parameter kann es dann zu Übergängen zwischen den einzelnen Phasen kommen. Um den Einfluß des Substrates zu untersuchen, müssen vergleichende Untersuchungen an unterschiedlichen Oberflächen durchgeführt werden. Die Strukturen eines rein physisorbierten Stickstofffilms wurden bisher auf der Graphitoberfläche untersucht (z.B. in [5–7]), die eine hexagonale Symmetrie besitzt. In dieser Arbeit wird das Verhalten der Stickstoffmoleküle auf der Kupfer(110)-Oberfläche untersucht, die im Gegensatz zur Graphitoberfläche andere Bindungseigenschaften und eine rechteckige Symmetrie aufweist.

Die Bindungen und das Ordnungsverhalten mehratomiger Moleküle werden wesentlich durch die Molekülform und die elektrischen Eigenschaften (z.B. permanente elektrische Dipol- oder Quadrupolmomente) beeinflusst. Daher wurde im Verlauf der Arbeit das im Vergleich zum Stickstoff gleichschwere, aber mit einem permanenten Dipolmoment ausgestattete Kohlenmonoxidmolekül (CO) untersucht.

Im folgenden zweiten Kapitel werden die unterschiedlichen Wechselwirkungen dargestellt und die daraus resultierenden Eigenschaften der Adsorbatsysteme erläutert. Im dritten Kapitel wird die bei den Messungen eingesetzte Methode der Streuung thermischer Heliumatome und die dazu verwendete Apparatur beschrieben.

Im ersten Teil des vierten Kapitels werden die He-Streuexperimente an molekularen Stickstofffilmen vorgestellt und diskutiert. Es wird gezeigt, daß die Stickstoffmoleküle auf der Cu(110)-Oberfläche physisorbieren und daß es abhängig von der Bedeckung verschiedene höher-kommensurable Strukturen gibt. Mittels semi-empirischer Paarpotentiale werden dann im zweiten Teil des vierten Kapitels die Struktur und die Dynamik der Stickstoffschicht berechnet. Dadurch können die Parameter der Modellpotentiale so bestimmt werden, daß die Experimente konsistent durch die Rechnungen beschrieben werden.

Im fünften Kapitel werden Heliumstreuexperimente an auf Cu(110) adsorbierten Kohlenmonoxidmolekülen vorgestellt und die Daten mit den aus der Literatur bekannten Ergebnissen verglichen. Es wird gezeigt, daß neben der bekannten (2×1) -Struktur mit $\Theta = 0.5$ noch weitere Phasen mit höherer bzw. niedrigerer Bedeckung existieren, wobei alle Pha-

sen bei $T_S \approx 60\text{K}$ einen Ordnungs-/ Unordnungsübergang aufweisen. Dieser Übergang wird insbesondere unter dem Aspekt eines möglichen Platzwechsels des CO-Moleküls untersucht.

Im abschließenden sechsten Kapitel werden die Ergebnisse der Studien zusammengefaßt und mit einem Ausblick auf zukünftige Forschungen abgeschlossen.

Kapitel 2

Wechselwirkungen

Anhand der Art und der Stärke der Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen und der Oberfläche unterscheidet man bei der Adsorption zwischen *Physisorption* und *Chemisorption*. Im Folgenden werden kurz die Grundlagen der unterschiedlichen Bindungen erläutert und die charakteristischen Eigenschaften der entstehenden Filme dargestellt.

2.1 Physisorption

Bei der Physisorption sind die adsorbierten Teilchen durch *Van-der-Waals-Kräfte* nur schwach an das Substrat gebunden. Die Van-der-Waals-Kräfte sind *Paarkräfte* zwischen jeweils zwei Teilchen und wirken zwischen allen Atomen und Molekülen. Die Van-der-Waals-Kräfte sind im Prinzip die Summe aus den London-Dispersionskräften sowie aus permanenten und induzierten Dipol-Dipol Wechselwirkungen [8]:

- Die *London-Dispersionskräfte* wirken zwischen allen neutralen Teilchen, auch wenn ursprünglich keine permanenten oder induzierten Dipole vorhanden sind. Ursache dieser Dispersionskraft ist, daß die Ladung der Elektronenhülle nicht statisch, nach einer Dichtefunktion verteilt, den Raum füllt. Vielmehr stellen die Elektronen punktförmige Ladungen dar, die in ständiger Bewegung sind und deren Aufent-

haltungswahrscheinlichkeit dem Quadrat der Wellenfunktion genügt. Durch diese Teilchennatur der Elektronen bilden der positive Atomkern und die negativ geladenen Elektronen der Hülle fluktuierende Dipole¹, die in anderen Atomen Dipole induzieren. Die Größe der induzierten Dipole, und damit die der London-Dispersionskräfte, sind proportional zu den Polarisierbarkeiten der Teilchen.

- *Permanente Dipol-Dipol* Wechselwirkungen, wie sie zwischen zwei polaren Molekülen (z.B. Wasser) wirken, sind bei der Physisorption an Metalloberflächen nicht beteiligt, da Metalloberflächen kein permanentes Dipolmoment aufweisen. Bei der *lateralen* Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen müssen die Wechselwirkungen zwischen den permanenten Dipolen der Adsorbate allerdings berücksichtigt werden.
- *Induzierte Dipol-Dipol* Wechselwirkungen können bei der Physisorption auftreten, wenn entweder die adsorbierten Moleküle ein permanentes Dipolmoment besitzen und dadurch in der Oberfläche einen „Bild-Dipol“ induzieren, oder wenn durch die Physisorption ein Dipol im Adteilchen induziert wird, der dann ebenfalls einen „Bild-Dipol“ in der Oberfläche induziert. Bei einer reinen Physisorption werden die Wellenfunktionen der Adteilchen nicht deformiert, so daß der letztgenannte Beitrag vernachlässigt werden kann. Werden die Wellenfunktionen der Adteilchen deformiert, so besitzt die Bindung Komponenten einer Chemisorption, wobei der Übergang von Physisorption zu Chemisorption fließend ist.

Alle drei Beiträge sind *attraktiv*, wobei die Potentiale jeweils proportional $\frac{1}{r^6}$ mit dem Abstand zwischen den zwei Teilchen abfallen. Die permanenten Dipolmomente und Polarisierbarkeiten der Teilchen können in einer Konstanten c_6 zusammengefaßt werden, so daß für das durch die Van-der-Waals-Wechselwirkung hervorgerufene Potential zwischen zwei Teilchen gilt:

$$V(r) = - \left(\frac{c_6}{r} \right)^6$$

Verringert sich der Abstand zwischen den Teilchen soweit, daß sich die räumlichen Wellenfunktionen der äußeren, voll besetzten Orbitale überlappen, müßten die äußeren Elektronen beider Teilchen den gleichen Zustand besetzen. Dies ist nach dem Pauliprinzip

¹Im zeitlichen Mittel hat das Atom kein Dipolmoment

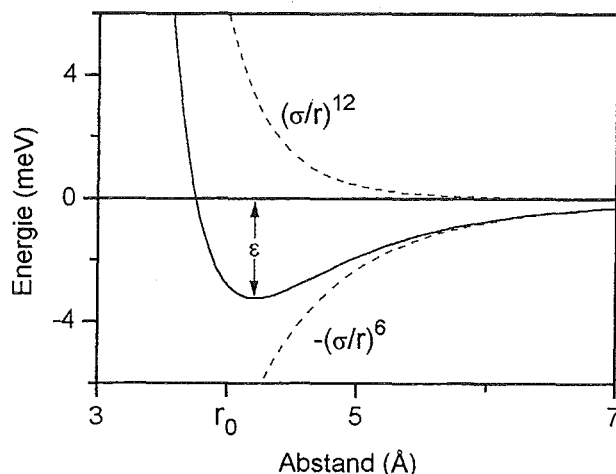


Abb. 2.1 Lennard-Jones (12-6) Potential [9].

ausgeschlossen, was zu einer starken repulsiven Kraft zwischen den Teilchen führt. In der Praxis wird der repulsive Teil des Potentials meist durch ein Potential der Form

$$V(r) = \left(\frac{c}{r}\right)^n$$

angenähert, n ist üblicherweise ein ganzzahliger Wert zwischen 8 und 18 [8].

Das gebräuchlichste Modell zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen zwei Atomen ist das Lennard-Jones (12 - 6) Potential ([9], siehe Abb. 2.1):

$$v(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (2.1)$$

ϵ gibt dabei die Tiefe des Potentials an, σ die Nullstelle. Für den Gleichgewichtsabstand r_0 im Potentialminimum gilt: $r_0 = \sqrt[6]{2}\sigma \approx 1.122 \cdot \sigma$.

Durch das Lennard-Jones Potential kann sowohl die Wechselwirkung der physisorbierten Teilchen mit dem Substrat als auch die Wechselwirkung zwischen den Adsorbatteilchen beschrieben werden, wobei die Wechselwirkungen von der gleichen Größenordnung sind, wenn die jeweiligen Polarisierbarkeiten ähnlich groß sind. Um die laterale Wechselwirkung zwischen den Adteilchen zu berechnen, müssen die Paarpotentiale des betreffenden Teilchens mit allen anderen adsorbierten Teilchen summiert werden. Aus der Summe der

Paarpotentiale zwischen dem Adsorbat und sämtlichen Atomen des Substrates ergibt sich das Potential zwischen einem Teilchen und einer Oberfläche. Das resultierende Potential hängt nach

$$V(z) = \frac{C_9}{z^9} - \frac{C_3}{z^3} \quad (2.2)$$

vom Abstand z zwischen Adsorbat und Oberfläche ab und ist durch die Substratatome parallel zur Oberfläche moduliert. Die laterale Modulation des Potentials wird auch *Korrugation* genannt.

Im allgemeinen ist die Physisorption eine schwache Wechselwirkung, bei der die einzelnen Teilchen mit einer resultierenden Bindungsenergie $V_{\text{Phys}} < 100 \text{ meV}$ an das Substrat gebunden sind. Da für eine stabile Bindung an das Substrat die Bindungsenergie wesentlich größer sein muß als die thermische Energie der Adsorbate, können Physisorptionssysteme nur bei niedrigen Oberflächentemperaturen studiert werden.

2.2 Chemisorption

Im Gegensatz zur Physisorption werden bei der Chemisorption unbesetzte Elektronenzustände des einen Reaktionspartners durch Elektronen des anderen Reaktionspartners (teilweise) besetzt, so daß ein Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Substrat stattfindet. Die Bindungsenergie bei Chemisorptionssystemen liegt in der Regel bei $V_{\text{Chem}} > 500 \text{ meV}$, so daß die Chemisorption deutlich stärker ist als die Physisorption. Eine Ausnahme bildet dabei z.B. das System N_2 auf $\text{Pd}(111)$, bei dem bei tiefen Temperaturen (20K) mittels Photoelektronen-Spektroskopie ein Gemisch aus chemisorbiertem und physisorbiertem molekularem Stickstoff beobachtet wurde [10]. Da die jeweiligen Bindungsenergien mittels temperaturprogrammierter Desorptionsspektroskopie nicht getrennt aufgelöst werden konnten, scheinen bei diesem System die Energien ähnlich zu sein. Da der Übergang zwischen den Bindungsarten je nach Größe des Ladungstransfers fließend ist, lassen sich Chemi- und Physisorption in Zweifelsfällen nur schwer voneinander abgrenzen.

Da die Elektronen von Substrat und Adsorbat gemeinsame Wellenfunktionen bilden, sind die Abstände zwischen den Kernen der beteiligten Atome kleiner als bei der Physisorp-

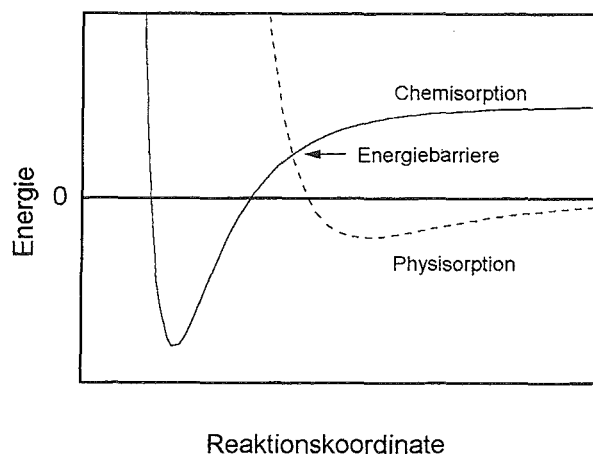


Abb. 2.2 Skizze eines Chemisorptionspotentials. Zwischen dem physisorbierten Precursor-Zustand und der Potentialmulde der Chemisorption liegt eine Energiebarriere [9].

tion [8]. Auf dem Reaktionsweg zur Bindung muß häufig erst eine durch die Pauli-Repulsion hervorgerufene Energiebarriere überwunden werden (Abb. 2.2), bevor der Ladungstransfer stattfindet und die Bindungsenergie frei wird [9,11]. Häufig tritt dabei eine temporäre Physisorption als Zwischenzustand („Precursor“) auf, der bei tiefen Temperaturen metastabil sein kann. Steht dem System genügend Energie zur Verfügung, wird die Barriere überwunden und der stärkere Bindungszustand eingenommen.

2.3 Typische Eigenschaften adsorbierter Filme

Die Strukturen der Adsorbatschichten sind das Resultat aus der Konkurrenz zwischen lateraler Variation des Haltepotentials (der *Korrugation*), die dem adsorbierten Film die Symmetrie des Substrats aufzuprägen versucht, und der lateralen Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen, welche den Film in die dem Adsorbat eigene Struktur zu bringen versucht. Je nach Stärke der beiden Wechselwirkungen und je nach Gitterfehlpassung zwischen Substrat und Adsorbat wird die resultierende, adsorbierte Schicht

mehr oder weniger gegenüber einer „freischwimmenden“ zweidimensionalen (2D-) Schicht verzerrt sein.

Einen Extremfall stellt dabei ein hypothetisches korrugationsfreies Substrat dar, auf dem Adsorbate mit sphärischer Symmetrie (z.B. Edelgasatome) hexagonale 2D-Strukturen bilden würden, wobei der Gitterabstand dieses „freischwimmenden“ Films nur durch die jeweiligen Adsorbate bestimmt wird. Im allgemeinen wird dann das Verhältnis zwischen den Periodizitäten der Adsicht und des Substrats irrational sein, so daß *inkommensurable* Überstrukturen gebildet werden. Im Gegensatz dazu ist bei der Chemisorption die Korrugation im allgemeinen wesentlich größer als die Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten, so daß die Adsorbate an äquivalenten Positionen innerhalb der Substrateinheiten gebunden werden. Die Abstände zwischen den adsorbierten Teilchen entsprechen dann ganzen Vielfachen der Substratperiodizität; diese Überstrukturen bezeichnet man als *kommensurabel*.

Bei der Physisorption sind die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat und die lateralen Wechselwirkungen von der gleichen Größenordnung. Dies führt unter Umständen zu *höher-kommensurablen* Strukturen, bei denen nur ein Teil der adsorbierten Teilchen auf äquivalenten Plätzen gebunden ist, und somit das Verhältnis der Periodizitäten von Adsicht und Substrat rational ist. Auf einem Substrat mit hexagonaler Struktur können die entstehenden Strukturen uniaxial oder isotrop gegenüber einem „freischwimmenden“ Film verzerrt sein, wobei unter Umständen die Gitter von Substrat und Film auch gegeneinander verdreht sind [3]. Aber auch auf anisotropen Substraten wie der Cu(110)-Oberfläche mit einer rechteckigen Einheitszelle können Edelgasatome *quasi-hexagonale* Überstrukturen bilden [4, 12].

Besitzen die Adteilchen keine sphärische Symmetrie, so werden die entstehenden Adsorbatschichten komplexer. Je nach Orientierung der Molekülachsen können Strukturen mit unterschiedlicher Orientierungsordnung entstehen. Beispiele für solche Orientierungsordnungen sind die in Abbildung 2.3 skizzierte „Fischgräten“- und die „Wagenrad“-Struktur, die z.B. bei der Physisorption von N_2 auf Graphit beobachtet werden [5].

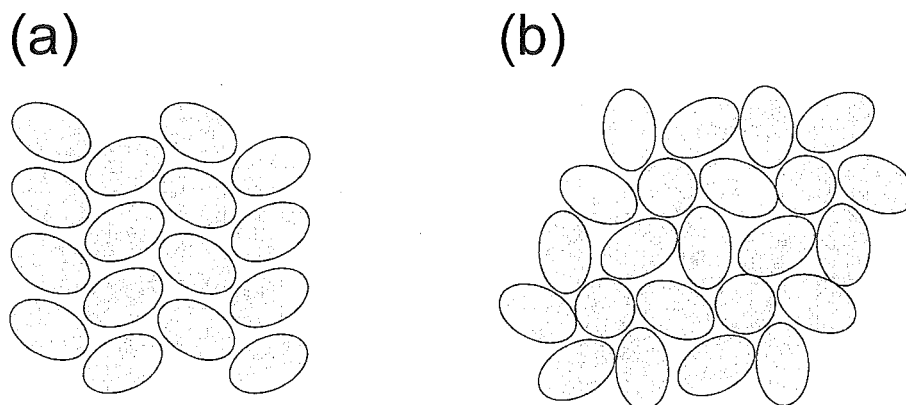


Abb. 2.3 (a) Fischgrätenstruktur; (b) Wagenradstruktur, bei der ein senkrecht auf der Fläche stehendes „Nabenmolekül“ (als Kreis gezeichnet) von jeweils sechs liegenden Molekülen (Ellipsen) umgeben ist. In der skizzierten Wagenradstruktur gehören jeweils drei „Speichen“ zu einem „Rad“, wobei die Speichen benachbarter Räder ineinandergreifen.

2.4 Einfluß des Haltepotentials auf die Adsorptionsschwingungen

Durch das Potential werden die Adteilchen an die Oberfläche gebunden und halten sich im zeitlichen Mittel am Ort des Potentialminimums auf. Für kleine Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage können die adsorbierten Teilchen als harmonische Oszillatoren quantenmechanisch beschrieben werden, wobei die Oszillatoren die diskreten Energieeigenwerte

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n \text{ ganzzahlig}$$

annehmen können. Die Frequenz ω ist dabei nach

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

durch die Krümmung des Potentials $k = \frac{\partial^2 V(z)}{\partial z^2}$ und die Masse des schwingenden Teilchens m gegeben.

Da die Potentialmulde chemisorbierter Teilchen üblicherweise viel tiefer und schmaler ist als bei der Physisorption, liegen die Schwingungsfrequenzen chemisorbierter Teilchen wesentlich höher als bei physisorbierten.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Streuung thermischer Heliumatome

3.1.1 Eigenschaften thermischer Heliumatome

Zur Vermessung der adsorbierten Filme wurde die Streuung thermischer Heliumatome eingesetzt. Durch die im folgenden beschriebenen chemischen und physikalischen Eigenschaften ist es möglich, die Streuung thermischer Heliumatome zur umfassenden Charakterisierung von Festkörperoberflächen einzusetzen:

- Heliumatome sind chemisch inert und reagieren daher nicht mit den Oberflächen oder den Adsorbaten.

Sie wechselwirken nur über Van-der-Waals-Kräfte und die Pauli-Repulsion mit der Oberfläche. Das Potential $V(z)$ zwischen Oberfläche und Heliumatom kann in guter Näherung durch die Summe von Paarpotentialen zwischen dem Heliumatom und den einzelnen Atomen des Festkörpers z.B. nach Gl. 2.2 beschrieben werden. Der repulsive Teil des He-Oberflächenpotentials wird jedoch meist durch eine harte Wand oder eine Exponentialfunktion angenähert [13,14]. Beide Teile des Potentials sind durch die Atomrümpfe lateral moduliert. Im allgemeinen wird bei niedrig indizierten, dichtgepackten metallischen Einkristalloberflächen jedoch angenommen,

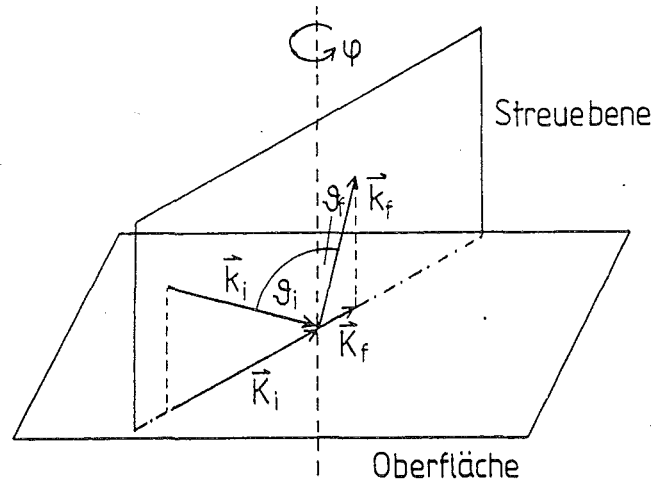


Abb. 3.1 Streugeometrie und Bezeichnung der Winkel. $\vec{k}_{i,f}$ bezeichnen die Wellenvektoren der ein- bzw. ausfallenden Heliumatome, $\vec{K}_{i,f}$ deren Projektionen auf das Substrat.

daß der attraktive Teil —zumindest bei reinen Metalloberflächen— keine Korruption aufweist.

Bei einer Energie der einfallenden He-Atome von $E_{kin} < 100$ meV liegt der klassische Umkehrpunkt der He-Atome 3-4 Å über den Rümpfen der Oberflächenatome, so daß die Methode *oberflächenempfindlich* ist.

- Die zur Streuung verwendeten thermischen Heliumatome besitzen kinetische Energien $E_{kin} < 100$ meV, so daß die Methode *zerstörungsfrei* ist. Durch Atome dieser geringen Energie werden auch schwach gebundene Adsorbate nicht zur Desorption angeregt und Moleküle nicht dissoziiert. Wie später in Abschnitt 4.1.2 gezeigt wird, ist diese Eigenschaft insbesondere für die Untersuchung des physisorbierten Stickstoffs von entscheidender Bedeutung.
- Im Wellenbild der Materie entspricht die kinetische Energie der Teilchen einer *de-Broglie-Wellenlänge* λ :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_{He}}}$$

Für Heliumatome mit thermischen Energien von 10 bzw. 100 meV ergeben sich so Wellenlängen λ_{He} von 1.1 bzw. 0.5 Å. Diese Wellenlängen liegen in der gleichen

Größenordnung wie die typischen Gitterabstände auf Festkörperoberflächen, so daß Beugungsbilder der Festkörperoberflächen beobachtet werden können.

- Die kinetischen Energien und die Impulse der thermischen Heliumatome sind in der gleichen Größenordnung wie die niederenergetischer Oberflächenphononen. Um bei einem Stoß zwischen einem Heliumatom und der Oberfläche ein Phonon anzuregen, müssen Energie- und Impulserhaltung in der Ebene ($E_f^{He} - E_i^{He} = \hbar\omega$ und $\vec{K}_f^{He} - \vec{K}_i^{He} = \vec{Q}^{Phonon}$) gelten. Liegen Oberflächennormale, einfallender und ausfallender He-Strahl (Index i bzw. f) in einer Ebene (Abb. 3.1), können unter gegebenen Streubedingungen nur Phononen angeregt werden, die folgender Beziehung genügen:

$$\hbar\omega = E_i^{He} \left[\left(\frac{\sin \vartheta_i}{\sin \vartheta_f} (1 + Q^{Phonon}/K_i^{He}) \right)^2 - 1 \right]$$

ϑ_i und ϑ_f sind dabei die Winkel zwischen ein- bzw. ausfallendem Strahl und der Oberflächennormalen. Mißt man bei gegebenen Streubedingungen die Energieänderung, welche die Heliumatome durch den Stoß erfahren, kann die Dispersion $\hbar\omega(\vec{Q})$ der niederenergetischen Oberflächenphononen vermessen werden.

3.1.2 Beugung

Die thermischen Heliumatome werden an der periodisch modulierten Elektronendichteverteilung der Oberfläche kohärent gestreut. Dies führt zu Beugungsreflexen an den Stellen, an denen für den auf die Oberfläche projizierten Impulsübertrag der Heliumatome $|\vec{Q}| = |\vec{k}_f| \sin \vartheta_f - |\vec{k}_i| \sin \vartheta_i$ gilt (siehe dazu auch Abb. 3.1):

$$\vec{Q} = \vec{G}$$

Dabei ist $\vec{G}$ ein Punkt des reziproken Gitters der Oberfläche, welches definiert ist durch:

$$\vec{G} = m\vec{b}_1 + n\vec{b}_2, \quad m, n \in \mathbb{Z}$$

Die das reziproke Gitter aufspannenden Vektoren $\vec{b}_1$ und $\vec{b}_2$ sind durch die Beziehung

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad i, j = 1, 2 \quad (3.1)$$

definiert, wobei die Vektoren $(\vec{a}_{1,2})$ das reale Gitter der Oberfläche aufspannen.

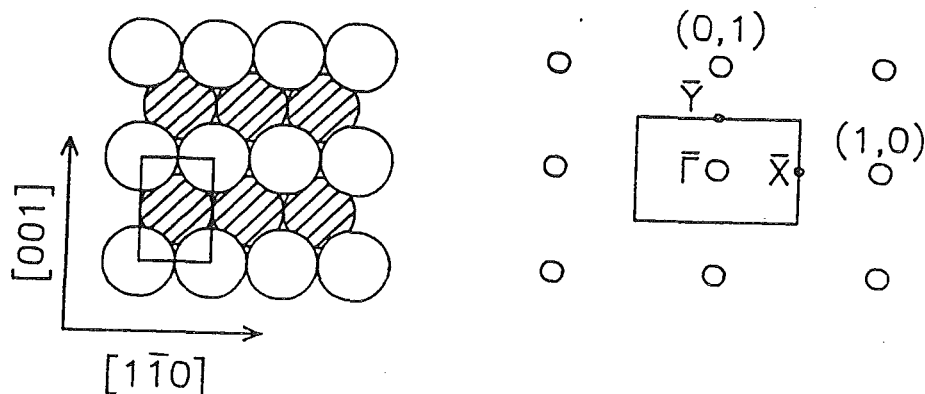


Abb. 3.2 Cu(110)-Oberfläche im realen Raum (a) und im reziproken Raum (b).

Die Intensität der Beugungsreflexe hängt neben der Größe der kohärent streuenden Bereiche wesentlich von der Korrugation des Wechselwirkungspotentials ab. Bei vollkommen flachen, d.h. unkorrigierten Flächen gäbe es neben dem spiegelnd gestreuten Strahl keine weiteren Beugungsreflexe. Bei der reinen Cu(110)-Oberfläche (Abb. 3.2) ist die Korrugationsamplitude senkrecht zu den dichtgepackten Kupferreihen größer als entlang der Reihen. Dies führt dazu, daß bei Streuung senkrecht zu den dichtgepackten Reihen die Intensität der ersten Beugungsordnung (der $(1,0)$ -Reflex) ca. 7% bezogen auf die Intensität des gespiegelten Strahles beträgt, wohingegen bei Streuung entlang der dichtgepackten Kupferreihen die relative Intensität des $(0,1)$ -Reflexes nur ca. 0.3% beträgt. Diese Abhängigkeit von der Korrugation macht es unmöglich, die Intensität der Reflexe kinematisch zu beschreiben und aus der Intensität der Reflexe (ohne weiteres) auf die Größe der kohärent streuenden Bereiche zu schließen.

Im Prinzip nimmt die Breite der Beugungsreflexe mit der Größe der kohärent streuenden Domänen ab. Die minimale Breite der Beugungsreflexe ist jedoch durch das Auflösungsvermögen der Apparatur nach unten beschränkt. Dies führt dazu, daß ab einer gewissen Domänengröße, genannt *Transferbreite*, die Breite der Beugungsreflexe nicht weiter sinkt. Ist die Breite der gemessenen Beugungsreflexe auf das für die Apparatur charakteristische Minimum gesunken, entsprechen die lateralen Dimensionen der kohärent streuenden

Bereiche mindestens der Transferbreite.

3.1.3 Die Intensität des gespiegelten Strahls

Da bei reinen, niedrigindizierten Metalloberflächen das Wechselwirkungspotential nur wenig moduliert ist, wirken sie als nahezu perfekte Spiegel für Heliumatome. Adsorbate verändern durch verschiedene, hier nicht näher beschriebene Effekte die Eigenschaften der Metalloberfläche und verändern dadurch die spiegelnd gestreute Intensität, d.h. die Intensität des (0,0)-Reflexes oder die *Reflektivität* der Fläche. Im allgemeinen wird beobachtet, daß die Adsorption von Gasen die spiegelnd gestreute Heliumintensität wesentlich verringert. Die dann im gespiegelten Strahl fehlende Intensität wird in die Richtungen der adsorbatinduzierten Beugungsreflexe (elastisch) oder diffus (elastisch und inelastisch) gestreut.

Isolierte Defekte (Adatome, Leerstellen, Stufen usw.) verändern lokal das Wechselwirkungspotential zwischen Oberfläche und He-Atom, so daß die Heliumatome im Bereich um die isolierten Defekte diffus gestreut werden. Dabei ist insbesondere die Störung des attraktiven Teils des Potentials maßgeblich, da dadurch die He-Atome schon in relativ großer Entfernung vor der Oberfläche beeinflußt werden. Die diffuse Streuung der Heliumatome an Defekten reduziert sowohl die Intensität des spiegelnd gestreuten Strahls als auch die Intensitäten der Beugungsreflexe höherer Ordnung.

Typische Streuquerschnitte isolierter Defekte für diffuse Streuung liegen bei etwa $\Sigma \approx 100 \text{ \AA}^2$ [15], was ca. zehnmal größer ist als die Fläche einer Substrateinheit σ . Daher hängt die totale diffus streuende Fläche bei konstanter Anzahl der Defekte wesentlich von der Anordnung der Defekte ab (Abb. 3.3), und es ist so umgekehrt möglich, mittels Heliumstreuung die Inselbildung und das Keimungsverhalten adsorbierter Filme zu charakterisieren [3, 15].

Liegen die Defekte auf der Oberfläche isoliert vor und überlappen deren Streuquerschnitte Σ nicht, gilt für die auf den Ausgangswert vor der Begasung I_0 normierte gespiegelte

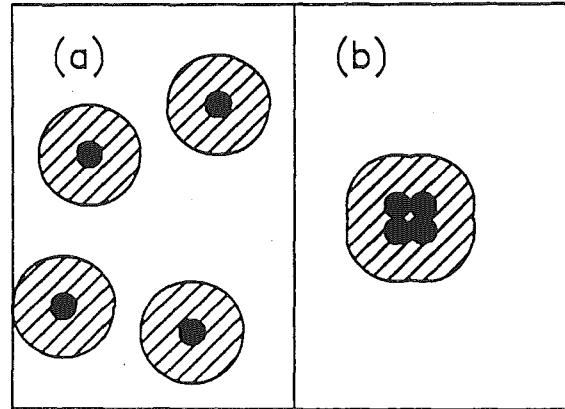


Abb. 3.3 Diffuse Streuung an isolierten Defekten (a) und an Defektinseln (b)

Intensität (die Reflektivität: $I(\Theta)/I_0 \equiv R(\Theta)$):

$$I(\Theta)/I_0 \propto 1 - \frac{\Sigma}{\sigma} \cdot \Theta \quad (3.2)$$

Daher fällt die Intensität bei Adsorption isolierter Defekte sehr schnell, wodurch die Heliumstreuung selbst kleinste Defektkonzentrationen auf der Oberfläche (z.B. Verunreinigungen und adsorbierte Restgasatome) sehr empfindlich nachweisen kann.

Im Gegensatz zu isolierten Defekten, die im wesentlichen vollständig diffus streuen, hängt die diffuse Streuung an einer geschlossenen Adsicht vom Adsorbat ab, und es ist prinzipiell möglich, daß die Reflektivität einer geschlossenen Schicht (R_{ML}) gleich oder sogar höher ist als die der reinen Fläche. Bei den hier untersuchten Molekülen liegen die spiegelnd gestreuten Heliumintensitäten der geschlossenen Adsorbatschichten aber unter einem Prozent verglichen mit der unbedeckten Fläche. Jedes Molekül innerhalb der Insel trägt dabei mit dem geometrischen Querschnitt σ_{ML} zur gesamten diffus streuenden Fläche bei. Unabhängig von der Reflektivität im Innern der Insel wirkt der Inselrand immer als diffus streuendes Band, dessen Breite einige Ångström beträgt. Die gesamte diffus streuende Fläche hängt damit direkt von der Randlänge der Inseln und somit von der Inselform ab. Fein verästelte Inseln werden wesentlich stärker diffus streuen als runde, kompakte. Bilden sich große, kompakte Adsorbatinseln mit sehr geringer Reflektivität R_{ML} , kann der zusätzliche Intensitätsverlust durch diffuse Streuung am Inselrand

vernachlässigt werden. Mit zunehmender Adsorbatbedeckung Θ fällt dann die Heliumreflektivität linear nach $I(\Theta)/I_0 = 1 - (1 - R) \cdot \Theta$ auf den Sättigungswert $I(\Theta)/I_0 = R_{\text{ML}}$ bei vollständig bedeckter Fläche.

Bei statistischer Verteilung der Adsorbate gilt nach [15] die *Gittergasformel*

$$I(\Theta)/I_0 = (1 - \Theta)^{\Sigma/\sigma_{\text{ML}}} \quad (3.3)$$

wobei hier σ_{ML} der Fläche eines Teilchens in der vollbedeckten Monolage entspricht und Θ auf die Monolage bezogen ist. Gleichung 3.2 ist dabei eine Näherung für $\Theta \rightarrow 0$; bei höheren Bedeckungen berücksichtigt die Gittergasformel dann die statistische Überlappung der diffusen Streuquerschnitte. Stoßen sich die adsorbierten Defekte ab, fällt die gespiegelte Heliumintensität schneller, ziehen sich die Defekte auf der Fläche an, fällt die Intensität langsamer als nach der Gittergasformel angegeben.

3.2 Die Heliumstreuapparatur

In diesem Abschnitt werden einige für die Versuche wesentliche Aspekte der benutzten Apparatur dargestellt. Eine detailliertere Abhandlung über die Ultrahochvakuum-Molekularstrahlapparatur befindet sich in [16].

Um Beugungs- oder Phononenmessungen mit Heliumatomen an Oberflächen durchführen zu können, benötigt man einen kollimierten, monochromatischen Strahl aus thermischen Heliumatomen. Dieser wird erzeugt, indem unter hohem Druck (≈ 160 bar) stehendes Heliumgas durch eine kleine Öffnung ($\approx 5 \mu\text{m}$) ins Vakuum expandiert wird. Dabei wird die gesamte Enthalpie des Heliumgases in gerichtete kinetische Energie umgewandelt, und es entsteht ein Überschall-Düsenstrahl. Die kinetische Energie der Heliumatome im Strahl beträgt (ideales, monoatomares Gas):

$$E_{\text{He}} = \frac{5}{2} k_B T_{\text{He}}.$$

Dabei bezeichnet k_B die Boltzmannkonstante und T_{He} die Temperatur des Heliumgases vor der Expansion. In der verwendeten Apparatur beträgt die Monochromasie des

Düsenstrahls $\Delta E_{He}/E_{He} \approx 1.4\%$. Sowohl die Strahldivergenz als auch der Öffnungswinkel des Detektors sind durch eine Blende auf 0.2° festgelegt. Insgesamt führt dies zu einer Auflösung der Beugungsmessungen von $\Delta Q \approx 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ bei $E_{He} = 18.2 \text{ meV}$.

Die an der Oberfläche gestreuten He-Atome werden mittels Elektronenstoß ionisiert und mit einem Quadrupol-Massenspektrometer nachgewiesen. Die Normale der Probe liegt in der durch ein- und ausfallenden Strahl definierten Ebene, und der Gesamtstreuwinkel ist fest $\vartheta_i + \vartheta_f = 90^\circ$. Der parallele Wellenvektorübertrag $\vec{Q}$ wird durch Drehung der Probe um eine Achse senkrecht zur Streuebene eingestellt, wobei Ein- und Ausfallswinkel ϑ_i , ϑ_f simultan geändert werden. Die azimuthale Orientierung ϕ der Probe kann durch Drehung der Probe um die Oberflächennormale eingestellt werden. Abbildung 3.1 skizziert die Streugeometrie. Zur Aufnahme von Beugungsprofilen wird entweder eine azimuthale Richtung der Probe voreingestellt und die gestreute Heliumintensität als Funktion des parallelen Wellenvektorübertrags $|\vec{Q}|$ gemessen („Polarprofil“), oder es wird, bei sogenannten „Azimutalprofilen“, $|\vec{Q}|$ auf einen festen Wert eingestellt und die gestreute Intensität als Funktion des Azimutwinkels ϕ gemessen.

Zur Messung der Energie der Heliumatome wird der an der Probe gestreute Strahl zerhackt und die Zeit gemessen, die die Heliumatome für die Flugstrecke ($l = 790 \text{ mm}$) zwischen Zerhackerscheibe und Detektor benötigen. Die Zeitauflösung des Flugzeitspektrometers beträgt $2.5 \mu\text{s}$. Aus den Flugzeiten der Atome wird dann deren Energie berechnet. In den Darstellungen der Energiespektren bedeutet ein positiver Wert, daß das He-Atom Energie aufnimmt, und ein entsprechendes Phonon vernichtet wurde.

Als Probe dient die (110)-Oberfläche eines hochreinen Kupfereinkristalls. Die Fehlorientierung der Oberfläche —aufgrund der endlichen Genauigkeit beim Schneiden und Polieren sowie durch die bei der Cu(110)-Oberfläche vorhandene natürliche Tendenz zur Mosaikbildung— wurde mit Laue-Rückstreuung vermessen und beträgt weniger als 0.2° . Die Fläche wurde zunächst durch wiederholten Beschuß mit Ar^+ -Ionen und anschließendes Heizen auf ca. 1000 K in der Ultrahochvakuumkammer gereinigt. Die weitere tägliche Reinigung bestand aus ca. 30 min . Beschuß mit Ar^+ -Ionen und einem wenige Sekunden dauernden Heizen auf 800 K , um die entstandenen Defekte auszuheilen. Insbesondere bei Kupferkristallen ist das „richtige“ Heizen wesentlich, da bei zu hohen Temperaturen oder

zu langer Heizdauer Schwefel aus dem Innern des Kristalls an die Oberfläche segregieren kann. Nach dieser Reinigung konnten mittels Augerelektronen-Spektroskopie keine Verunreinigungen nachgewiesen werden. Als sehr genaues Qualitätskriterium diente dann die Intensität des gespiegelten Heliumstrahls, die (nach Abschnitt 3.1.3) sehr empfindlich auf Verunreinigungen der Oberfläche reagiert.

Die Probe ist um drei Achsen drehbar auf einem Manipulator befestigt. Über eine Kupferlitzte ist der Probenhalter mit einem Helium-Durchflußkryostaten verbunden, so daß die Probe bis auf 13 K gekühlt werden kann. Mittels einer kombinierten Strahlungs- und Elektronenstoßheizung kann sie bis auf ca. 1200 K geheizt werden. Die Probentemperatur wird mit einem Ni/CrNi-Thermoelement gemessen, das zwischen Probe und Halter geklemmt ist. Eine kommerzielle Temperaturmeß- und Regeleinheit berechnet aus der gemessenen Thermospannung die Temperatur. Die Temperaturanzeige wurde durch die Messung der Dampfdrücke von Kr und Xe geeicht. Dazu wurde bei gegebenem Partialdruck des jeweiligen Edelgases mittels Phononenspektroskopie bestimmt, bei welcher Temperatur das Wachstum von Multilagen einsetzt. Aus einem Vergleich mit tabellierten Dampfdruckkurven ist es dann möglich, die Temperatur auf ± 1 K bei 40 K zu eichen. Eine eingestellte Temperatur im Bereich $30 < T_S < 1200$ K kann auf $\approx \pm 0.1$ K konstant gehalten werden. Da die Spannungs-Temperaturkennlinie eines Ni/CrNi-Thermoelements zu tiefen Temperaturen hin immer flacher wird, die Auflösung der Spannungsmessung aber konstant bleibt, sinkt die Ablesegenauigkeit der Messung mit der Temperatur: oberhalb eines Anzeigenwertes von 30 K beträgt die Auflösung 0.1 K, zwischen 30 und 20 K 0.5 K, zwischen 20 und 15 K ist sie 1 K und unter 15 K wird nur noch eine Ablesegenauigkeit von 4 K erreicht. Um auch tiefe Temperaturen mit höherer Auflösung messen zu können, wurde die Thermospannung zusätzlich in einem zweiten Meßkreis bestimmt. Mit einem hochauflösenden Voltmeter mit hochohmigem Eingang wurde die Spannungsdifferenz zwischen dem Thermoelement an der Probe und einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vergleichselement gemessen. Der Fehler der Eichung ist der gleiche wie bei den Messungen mit der Regeleinheit, jedoch beträgt die Ablesegenauigkeit bei 20 K ca. ± 0.1 K. Der zusätzliche Meßkreis beeinträchtigt die Temperaturmessung der Regeleinheit nicht.

Bei $T_S \approx 20$ K entspricht eine Temperaturänderung von 1 K nur noch einer Thermospannungsänderung von $\Delta U \approx 4 \mu\text{V}$. Dies führt zu ernsthaften Problemen mit parasitären

Thermo- und Kontaktspannungen im Meßkreis, da bereits wenige μV ausreichen, um die Temperaturmessung stark zu verfälschen. Da beim Bewegen des Manipulators auch die Thermodrähte bewegt und gebogen werden, was offensichtlich den thermischen und elektrischen Kontakt zur Probe verändert sowie parasitäre Spannungen durch mechanische Beanspruchung der Drähte erzeugt, hängt die Temperaturmessung bei $T_S < 30\text{ K}$ merklich von der azimuthalen Position der Probe ab: steht die Probe in $\overline{\Gamma\text{Y}}$ -Richtung und wird eine Temperatur von 27 K angezeigt, findet u.U. keine Adsorption von N_2 statt, da die Temperatur der Probe zu hoch ist. In $\overline{\Gamma\text{X}}$ -Richtung dagegen adsorbiert das N_2 bereits bei angezeigten 29 K . Offensichtlich werden in der $\overline{\Gamma\text{Y}}$ -Position zu geringe Temperaturen angezeigt. Die Differenz änderte sich von Messung zu Messung und kann nicht genau quantifiziert werden. Dies stellt ein ernsthaftes Problem bei den Messungen dar, bei denen die Temperatur auf einem Wert $T_S < 30\text{ K}$ konstant gehalten und gleichzeitig der Azimut geändert werden muß. Da die Eichung in der $\overline{\Gamma\text{X}}$ -Position erfolgte und die Temperaturablesung bei dieser Probenstellung über mehrere Wochen konsistent mit den N_2 -Adsorptionsmessungen war, wurden die Messungen zur Thermodynamik immer in $\overline{\Gamma\text{X}}$ -Richtung durchgeführt und die Position der Probe während der Messung nicht verändert.

Die adsorbierten Filme werden erzeugt, indem das betreffende Gas in die Streukammer eingelassen wird, und so die Probenfläche einer entsprechenden Gasatmosphäre ausgesetzt wird. Ist die gewünschte Bedeckung erreicht, wird das Gas aus der Kammer abgepumpt. Alle in dieser Arbeit angegebenen Drücke sind um den Basisdruck der Streukammer ($\approx 1.5 \cdot 10^{-9}\text{ Torr}$ bei angestelltem Heliumstrahl) korrigiert. Das Ionisationsvakuummeter wurde mittels eines Gasreibungsvakuummeters auf N_2 geeicht. Bei Kohlenmonoxid wurden die angezeigten Drücke um den aus der Literatur [17, 18] entnommenen Faktor $c = 0.95$ korrigiert, um die im Vergleich zum N_2 höhere Ionisationswahrscheinlichkeit zu berücksichtigen. Alle Begasungskurven, bei denen die gespiegelte Heliumintensität als Funktion der angebotenen Gasmenge gemessen wird (siehe zum Beispiel Abb. 4.1), wurden bei einem Partialdruck von $2 \cdot 10^{-8}\text{ Torr}$ aufgenommen. Die der Oberfläche angebotene Gasmenge —die Begasung— ist entweder in Langmuir ($1\text{ L} \equiv 1 \cdot 10^{-6}\text{ Torr}\cdot\text{s}$) oder in Monolagenäquivalenten (MLÄ) angegeben. Bei einer Begasung von einem Monolagenäquivalent ist die Anzahl der auf die Oberfläche treffenden Moleküle gleich der Zahl der Moleküle

einer vollen (unkomprimierten) Monoschicht. Die Zahl n der pro Zeit- und Flächeneinheit auftreffenden Teilchen kann aus Gastemperatur T und dem Druck P berechnet werden:

$$n = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (3.4)$$

Nach Abschnitt 4.3 beträgt die Moleküldichte einer unkomprimierten N_2 -Lage $0.0693 \text{ \AA}^{-2}$. Eine Begasung von 1 L Stickstoff entspricht daher 0.55 MLÄ. Eine unkomprimierte Kohlenmonoxidschicht mit $\Theta = 0.5$ hat eine Dichte von $0.0544 \text{ \AA}^{-2}$, so daß 1 L hier 0.704 MLÄ entspricht. In dieser Arbeit sind die angegebenen Bedeckungen im Fall von $N_2/Cu(110)$ immer auf eine unkomprimierte N_2 -Monolage bezogen, im Fall von $CO/Cu(110)$ jedoch immer auf die Atomdichte der $Cu(110)$ -Oberfläche bezogen. Die normierte Intensität I/I_0 des gespiegelten He-Strahl wird im folgenden auch „Heliumreflektivität“ bezeichnet.

Kapitel 4

Physisorption von Stickstoff auf Cu(110)

4.1 Die Adsorption von Stickstoff auf verschiedenen Substraten

4.1.1 N₂ auf Graphit

Die Adsorption und die Strukturen von Stickstoff wurden schon auf verschiedenen metallischen und nichtmetallischen Substraten untersucht. Insbesondere die Physisorption von N₂ auf der Graphitoberfläche, die eine hexagonale Symmetrie besitzt, wurde in Theorie und Experiment von verschiedenen Gruppen intensiv studiert und ist ein Standardbeispiel für eine molekulare Physisorption.

Bei Bedeckungen $\Theta_{\text{N}_2} \leq 1/3$ (bezogen auf die Anzahl der Substratatome) und Temperaturen zwischen 27 und 31 K bilden die Schwerpunkte der N₂-Moleküle eine kommensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur, wobei die Moleküle flach auf dem Graphit liegen [5] und ein Molekül eine Fläche von $15.72 \text{ \AA}^2$ einnimmt. Bei gleicher Bedeckung und Oberflächentemperaturen unter 27 K sind die Achsen der Moleküle in einem Fischgrätenmuster (Abb. 2.3 a)

angeordnet. Aufgrund der Orientierungsordnung besitzt diese quasi-hexagonale Struktur eine $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Einheitszelle. Bei Oberflächentemperaturen über 27 K geht die Orientierungsordnung der Moleküle verloren, wobei der Phasenübergang reversibel ist. Wird bei tiefen Temperaturen (15 K) die Bedeckung erhöht, bildet sich eine uniaxial komprimierte, inkommensurable Fischgrätenstruktur. Die Bedeckung dieser Struktur läßt sich bis zu einer gewissen Kompression erhöhen, wobei die von einem Molekül bedeckte Fläche von 15.72 auf 14.91 Å² abnimmt. Wird die Bedeckung weiter erhöht (14.1 Å² pro Molekül), entsteht eine als „triangular incommensurate“ bezeichnete Phase, in welcher die Moleküle keine Fischgrätenstruktur mehr bilden. Computersimulationen [6] sowie Ergebnisse elastischer Neutronenstreuung [19] deuten darauf hin, daß es sich bei dieser hochkomprimierten Struktur um eine Wagenradstruktur handelt (wie in Abb. 2.3 (b) skizziert), bei der ein auf der Oberfläche stehendes Molekül von sechs liegenden umgeben ist.

4.1.2 N₂ auf Metallen

Neben Graphit als Substrat wurde die Adsorption von Stickstoff auch auf verschiedenen Metall-Einkristalloberflächen untersucht. Dabei wurde gefunden, daß das N₂-Molekül schon bei sehr tiefen Temperaturen bereits chemisorbiert und dabei meist senkrecht auf dem Substrat steht. Beispielsweise auf Pd(111) oder Ni(111) bilden sich bei geringer Bedeckung selbst bei $T_S = 20$ bzw. 25 K spontan chemisorbierte Phasen. Bei höherer Bedeckung können dann zusätzliche N₂-Moleküle physisorbieren [10,20,21]. Dies wird dadurch erklärt, daß das N₂ bei der Chemisorption Ladung aus seinem σ -Orbital an das Substrat abgibt, so daß das Substrat keine weitere Ladung mehr aufnehmen kann und dadurch die Chemisorption weiterer Moleküle verhindert wird.

Im Gegensatz zum Chemisorptionssystem N₂/Ni(110), bei dem bei einer Substrattemperatur von 80 K der Anfangshafteffizient $s \approx 1$ beträgt [22], beobachtet man bei Oberflächentemperaturen über 30 K keine spontane Adsorption von N₂ auf Cu(110) [23]. Die bis dato einzig bekannten Möglichkeiten, Stickstoff auf Cu(110) zu chemisorbieren, waren entweder ein Begasen der Oberfläche mit angeregtem N₂ [24], wobei die angeregten Moleküle aufgrund ihrer hohen inneren Energie beim Auftreffen dissoziieren, oder der Beschuß der Oberfläche mit Stickstoffionen [23]. Die jeweils erzeugten Stickstoffatome chemisorbieren

auf der Oberfläche und induzieren eine (2×3) -Rekonstruktion der Cu(110)-Oberfläche. Ähnlich wie die Ni(110)- (2×3) N-Rekonstruktion [25] ist auch diese Rekonstruktion bis zu Temperaturen über 700 K stabil [23, 26].

Im Verlauf der Untersuchungen physisorbierter N_2 -Schichten wurden auch Strukturmessungen mittels *Beugung niederenergetischer Elektronen* (LEED) durchgeführt. Die Adsorption der N_2 -Moleküle erfolgte dabei bei $T_S < 29$ K. Beim Versuch, einen adsorbierten Stickstoffilm mittels LEED bei $T_S < 29$ K zu vermessen, veränderte sich das Elektronenbeugungsbild nach dem Einschalten der Elektronenkanone: Nach wenigen Sekunden zeigt das LEED-System nur noch ein diffuses (1×1) -Beugungsbild. Beim Erwärmen der Probe auf über 300 K beobachtet man die Ausbildung scharfer Reflexe auf den (2×3) -Positionen, wobei diese Struktur bis zu $T_S \approx 700$ K stabil ist. Offensichtlich dissoziieren niederenergetische Elektronen ($E \approx 100$ eV) die physisorbierten N_2 -Moleküle, wobei die einzelnen Atome dann auf der Kupferfläche chemisorbieren und bei $T_S \approx 300$ K die stickstoffinduzierte (2×3) -Rekonstruktion auslösen. Somit stellt die elektronenstimulierte Dissoziation von physisorbierten N_2 -Molekülen eine alternative Methode zur Präparation der Cu(110)- (2×3) N-Rekonstruktion dar. Aus diesen Beobachtungen folgt aber auch, daß auf Cu(110) physisorbierte N_2 -Moleküle nicht mit einem klassisch ausgelegten LEED-System untersucht werden können.

Ein molekularer, chemisorbierter Bindungszustand von N_2 auf Cu(110) wurde bisher nicht gefunden. In den folgenden Abschnitten wird gezeigt, daß bei der Adsorption von N_2 auf Cu(110) bei $T_S < 30$ K die Bindungsenergie des N_2 sehr niedrig ist und höherkommensurable Überstrukturen gebildet werden. Dies deutet darauf hin, daß es sich um eine molekulare Physisorption von Stickstoff auf Cu(110) handelt.

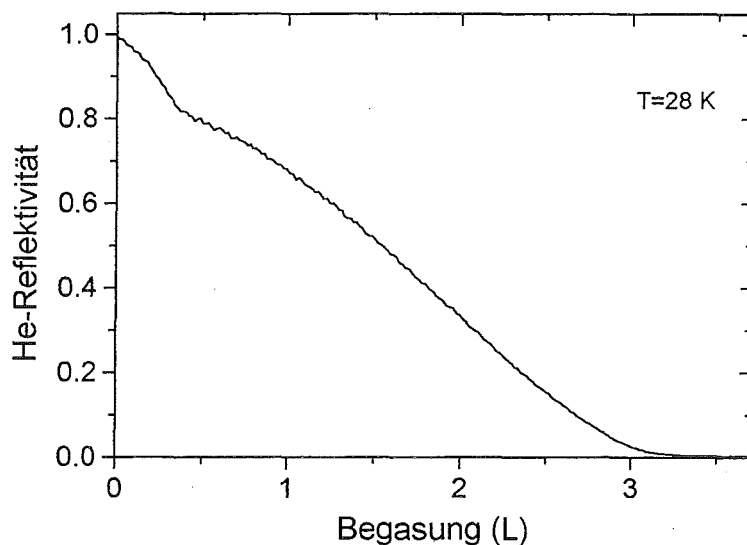


Abb. 4.1 Die Heliumreflektivität der Cu(110)-Fläche als Funktion der N_2 -Begasung bei $T_S = 28$ K.

4.2 Adsorption von N_2 auf Cu(110)

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie aus verschiedenen Messungen der Adsorption von N_2 auf Cu(110) der Anfangshaftkoeffizient, die isostere Wärme und die laterale Wechselwirkungsenergie der N_2 -Moleküle bestimmt werden können.

Alle Begasungskurven (z.B. Abb. 4.1), die bei Substrattemperaturen unter 29 K und einem N_2 -Partialdruck von $2 \cdot 10^{-8}$ Torr aufgenommen sind, zeigen einen Abfall der gespiegelten Heliumintensität mit der Begasung. Nach Erreichen einer gewissen Begasung erkennt man einen deutlichen Knick in der Kurve, ab dem die Reflexivität wesentlich langsamer fällt. Nach einer Begasung von ca. 3.2 L erreicht die Reflexivität einen stabilen Wert von unter 0.5 % bezogen auf den Ausgangswert vor der Begasung.

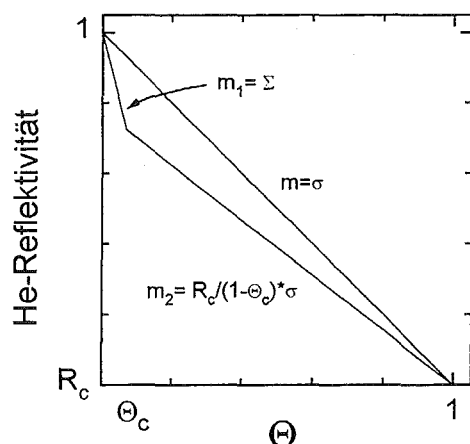


Abb. 4.2 Bei idealem Inselwachstum und konstantem Haftkoeffizienten sinkt die Heliumreflexivität mit einer Steigung $\propto \sigma$ von eins auf den Sättigungswert R_{ML} . Liegt im Anfangsbereich ein Gittergas vor, so sinkt die Reflexivität bis zur kritischen Bedeckung Θ_c mit einer Steigung $\propto \Sigma$ auf den kritischen Wert R_c . Nach Einsetzen des Inselwachstums fällt sie dann mit einer Steigung $\propto \sigma \cdot R_c / (1 - \Theta_c)$.

4.2.1 Der diffuse Streuquerschnitt eines N_2 -Moleküls

Die Abnahme der gespiegelten He-Intensität mit der Begasung im Begasungsbereich bis zu 0.4 L (Abb. 4.1) ist durch die Adsorption der N_2 -Moleküle in eine Gittergasphase bedingt, in der sie als isolierte Moleküle auf dem Substrat vorliegen. In dieser zweidimensionalen Gasphase trägt jedes Molekül mit dem vollen diffusen Streuquerschnitt Σ_{N_2} zur Intensitätsabnahme des gespiegelten Strahls bei. Der Knick in der Adsorptionskurve bei ca. 0.4 L kennzeichnet die kritische N_2 -Konzentration, ab der 2D-Inseln gebildet werden und sich nachfolgend adsorbierende Moleküle an 2D-Inseln anlagern. Die Dichte der — auf den nicht von Inseln eingenommenen Bereichen — verbleibenden 2D-Gasphase bleibt dabei konstant. Abgesehen von den Randatomen der Inseln tragen N_2 -Moleküle, die nach der Kondensation adsorbieren, nur mit ihrem geometrischen Querschnitt σ_{N_2} zur diffusen Streuung bei (siehe Abb. 3.3).

Da mit der Bedeckung die von Inseln eingenommenen Bereiche wachsen, sinkt die dem Git-

tergas zur Verfügung stehende Fläche, und (da die Dichte der Gasphase konstant bleibt) die Anzahl der Gittergasatome. Dies führt dazu, daß die Steigung nach der Kondensation mit dem Faktor $R_c/(1 - \Theta_c)$ korrigiert werden muß (siehe Abbildung 4.2). Ist der Reflektivitätsverlust im Gittergasbereich klein, so kann dieser Faktor vernachlässigt werden. Da im Fall von $N_2/Cu(110)$ die Reflektivität jedoch um ca. 20 % bei einer kritischen Bedeckung $\Theta_c \approx 5\%$ fällt, muß der Faktor berücksichtigt werden. Aus den Messungen ergibt sich dann $\Sigma_{N_2}/\sigma_{N_2} = 3.85 \pm 1$.

Normiert man die Reflektivität im Gittergasbereich nach $R'(\text{Beg}) = 1 - \frac{\sigma}{\Sigma}[1 - R(\text{Beg})]$, und normiert dann die Reflektivität im Inselbereich so, daß Insel- und Gittergasbereich eine Kurve $R'(\text{Beg})$ ohne Sprung darstellen, erhält man eine Kurve, die auf den konstanten diffusen Streuquerschnitt σ normiert ist. Für diese Kurve (Abb. 4.3 (a)) gilt über den gesamten Begasungsbereich: $R'(\text{Beg}) = 1 - \Theta(\text{Beg.})$, so daß sie einen direkten Zusammenhang zwischen Bedeckung und Begasung liefert.

4.2.2 Der Haftkoeffizient von N_2 auf $Cu(110)$

Abgesehen vom diffusen Streuquerschnitt der adsorbierten Moleküle hängt die Steigung der Begasungskurve (Abb. 4.1) auch vom Haftkoeffizienten ab. Da aber die Reflektivität einer Stickstoffinsel nahezu gleich Null ist, bewirken Moleküle, die auf einer bestehenden Insel adsorbieren, *keine* nennenswerte weitere Abnahme der Reflektivität. Daher wird die gespiegelte Heliumintensität im wesentlichen nur durch die Moleküle verringert, die auf dem Substrat adsorbieren.

Da, wie später gezeigt wird, bei $T_S > 22\text{ K}$ die N_2 -Moleküle keine Bilage bilden, entspricht die Steigung der um den diffusen Streuquerschnitt bereinigten Begasungskurve in Abb. 4.3 (a) dem effektiven Haftkoeffizienten als Funktion der Begasung. In Abb. 4.3 (b) ist die Steigung ($\propto s_{eff}(\text{Beg})$) über $1 - R'(\text{Beg})$ aufgetragen, so daß man ein Diagramm des *Haftkoeffizienten* als Funktion der *Bedeckung* erhält. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß der Haftkoeffizient zuerst mit der Bedeckung steigt, dann aber rapide sinkt und bei $\Theta = 1$ schließlich Null ist. Dieses Verhalten wird im folgenden anhand der unterschiedlichen Adsorption auf der reinen $Cu(110)$ -Fläche und auf der ersten N_2 -Lage erklärt.

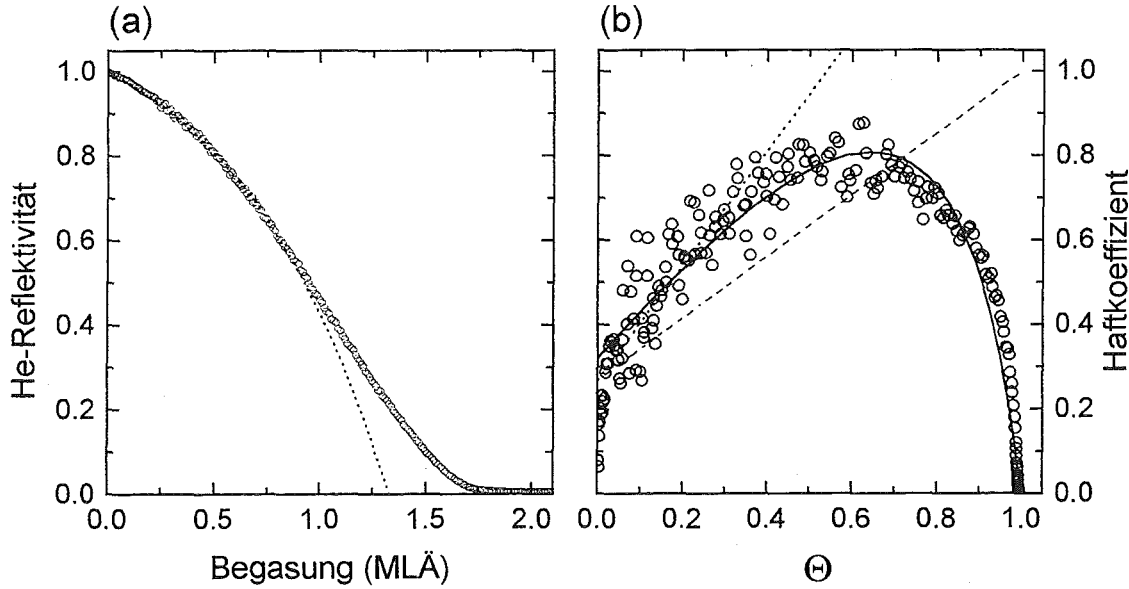


Abb. 4.3 Um den diffusen Streuquerschnitt Σ_{N_2} der Gittergasmoleküle korrigierte Begasungskurve (a) und daraus abgeleitete Kurve des effektiven Haftkoeffizienten $s_{eff}(\Theta)$ (b). Die gepunkteten Kurven in (a) und (b) stammen aus einer Anpassung nach Gleichung 4.1 mit $G(\Theta) = 1$, $s_{Cu} = 0.27$ und $s_{N_2} = 1.6$. In (b) sind zusätzlich die Haftkoeffizienten nach Gleichung 4.1 mit $s_{Cu} = 0.27$ und $s_{N_2} = 1$ (gestrichelt) sowie mit $G(\Theta)$ nach Gleichung 4.3 mit $s_{Cu} = 0.32$, $s_{N_2} = 1.8$ und $q_m = 0.8$ (durchgezogen) eingezeichnet.

Wie in Abschnitt 4.3 gezeigt wird, ist eine Begasung von ca. 3 L (= 1.65 MLÄ) notwendig, um eine gesättigte, unkomprimierte Monolage zu vervollständigen. Dies entspricht einem mittleren Haftkoeffizienten von $\tilde{s} = 0.6$. Zur Vervollständigung der zweiten Lage bei $T_S < 22$ K benötigt man dagegen nur ca. 2 L. Da die Moleküldichten der ersten und zweiten Lage nicht wesentlich verschieden sind, bedeutet dies einen mittleren Haftkoeffizienten von $\tilde{s} \approx 0.9$ für die Adsorption auf der Monolage. Der Haftkoeffizient des Stickstoffs auf Stickstoffinseln s_{N_2} ist also größer als der Haftkoeffizient auf reinem Kupfer s_{Cu} .

Dieses Verhalten ist vergleichbar mit der Adsorption von Edelgasen auf Cu(110), bei denen die Haftwahrscheinlichkeit auf vorbelegten Oberflächen wesentlich höher ist als die Haftwahrscheinlichkeit auf reinen Metallflächen [27]. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich, daß die auftreffenden Moleküle ihre kinetische Energie und die freiwerdende Bindungs-

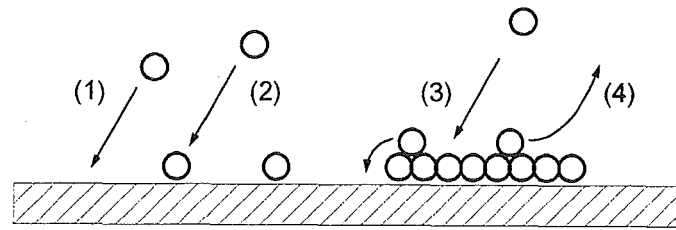


Abb. 4.4 Die Adsorption der Moleküle kann entweder direkt auf dem Substrat mit dem Haftkoeffizienten s_{Cu} erfolgen (1), oder über Adsorption auf schon adsorbierten Molekülen mit dem Haftkoeffizienten s_{N_2} (2) u. (3). Die auf schon bestehende Stickstoffinseln treffenden Moleküle müssen anschließend auf das Substrat gelangen, um endgültig zu adsorbieren. Können sie nicht innerhalb der mittleren Verweilzeit auf das Substrat gelangen, werden sie u.U. wieder desorbieren (4) und tragen dann nicht zu s_{eff} bei.

energie effektiver an schon adsorbierte Moleküle abgeben können als an das Substrat [28].

Wie im Falle der Edelgase auf Cu(110) [27] kann das Ansteigen des Haftkoeffizienten mit der Bedeckung durch folgende Prozesse verstanden werden:

- Treffen die Moleküle auf unbedeckte Bereiche auf dem Kupfer, haften sie mit dem Haftkoeffizienten s_{Cu} direkt auf dem Kupfer. Das Treffen und dadurch die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses sinkt linear mit der Bedeckung.
- Wenn dagegen schon N_2 -Moleküle adsorbiert sind, besteht für die auftreffenden Moleküle die Möglichkeit durch Stöße mit bereits adsorbierten Molekülen die Energie effektiver abzugeben. Die auftreffenden Moleküle adsorbieren dann mit dem Haftkoeffizienten s_{N_2} . Haben sich bereits Stickstoffinseln gebildet, können die auf der Insel temporär adsorbierten Moleküle mit einer Wahrscheinlichkeit $G(\Theta)$ zum Rand der Insel diffundieren und auf das Substrat gelangen, auf dem sie dann adsorbieren (Abb. 4.4). Die Wahrscheinlichkeit dieser Prozesse steigt linear mit der Bedeckung.

Aus diesem Modell läßt sich folgende Form für den effektiven, bedeckungsabhängigen Haftkoeffizienten ableiten:

$$s_{eff}(\Theta) = s_{Cu}(1 - \Theta) + s_{N_2}\Theta G(\Theta) \quad (4.1)$$

Bei idealem Inselwachstum ($G(\Theta) = 1$) würde der Haftkoeffizient linear mit der Bedeckung zunehmen, bis die erste Lage vollständig gefüllt ist. Paßt man die Reflektivität im Bereich nach der Kondensation nach $R(\Theta) = 1 - \Theta$ mit:

$$\Theta(\text{Beg}) = \frac{s_{Cu}}{s_{N_2} - s_{Cu}} \cdot (\exp[(s_{N_2} - s_{Cu}) \cdot \text{Beg}] - 1) \quad (4.2)$$

an, erhält man $s_{Cu} = 0.27$ und $s_{N_2} = 1.6$. Die aus diesem Modell resultierenden Kurven für die Reflektivität und den Haftkoeffizienten sind in Abbildung 4.3 (a) bzw. (b) als gepunktete Kurven eingezeichnet. Der resultierende Wert für die Komponente s_{N_2} des effektiven Haftkoeffizienten ist nicht sinnvoll, da prinzipiell nicht mehr Moleküle haften können als angeboten werden. Weiter unten wird ein modifiziertes Modell vorgestellt, mit dem dieses Ergebnis erklärt werden kann.

Im Rahmen des einfachen Modells müßte die Zunahme des effektiven Haftkoeffizienten im Experiment zu einem immer steileren Abfall der Heliumreflektivität führen, was aber nur bis zu einer Bedeckung von ca. 0.5 beobachtet wird (Abb. 4.3). Die Abweichungen von der berechneten Kurve und das Sinken des Haftkoeffizienten auf null bei Bedeckungen gegen eins läßt sich durch den nicht idealen Massentransport zwischen den adsorbierten Schichten erklären, denn in der Praxis werden nicht alle in der zweiten Lage adsorbierten Moleküle die erste Lage erreichen. Mit wachsenden Inseln müssen die Moleküle auf der ersten Lage einerseits immer weitere Wege zurücklegen, um den Rand einer Insel zu erreichen, andererseits wird durch das Zusammenwachsen der Inseln die Randlänge immer kleiner, so daß die Wahrscheinlichkeit auf das Substrat zu gelangen, abnimmt. So steigt zwar mit der Bedeckung die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül auf einer Insel zu adsorbieren, aber gleichzeitig nimmt $G(\Theta)$ mit steigender Bedeckung ab.

Je nach Substrattemperatur führen große Inseln in der ersten Lage zu unterschiedlichen Effekten: Ist die Temperatur tief genug, so daß die zweite Lage stabil ist, können sich auch in der zweiten Lage Inseln bilden. Die beteiligten Moleküle sind dann nicht mehr mobil, können daher nicht auf das Substrat gelangen und tragen dadurch nicht zur Füllung der

ersten Lage bei. Ist die Temperatur für eine stabile Adsorption der zweiten Lage zu hoch, bleiben die Moleküle der zweiten Lage nur eine kurze Zeit adsorbiert, bevor sie wieder desorbieren. Können sie während dieser Verweilzeit nicht auf das Substrat gelangen, so verlassen sie die Oberfläche wieder und liefern ebenfalls keinen Beitrag zum effektiven Haftkoeffizienten.

Nach dem modifizierten Kisliuk-Modell [29] mit

$$G(\Theta) = \frac{q_m(1 - \Theta)}{1 - q_m\Theta} \quad (4.3)$$

kann dieses Verhalten für statistische Adsorption auf dem Substrat beschrieben werden. Durch den Faktor $q_m \equiv k_m/(k_d + k_m)$ wird der Einfluß der Migration (Rate k_m) und der Desorption (Rate k_d) eines auf einer Insel adsorbierten Teilchens beschrieben. Eine Anpassung dieses Modells an die gemessenen Werte des Haftkoeffizienten (Abb. 4.3(b)) ergibt $s_{\text{Cu}} = 0.32$, $s_{\text{N}_2} = 1.8$ und $q_m = 0.8$. Wie bei den Edelgasen [27] ist der Anfangshaftkoeffizient auf dem reinen Cu(110) sehr klein, während die indirekten Prozesse zu einem Haftkoeffizienten s_{N_2} führen, der wesentlich größer als eins ist. Wie oben schon angedeutet, sind Haftkoeffizienten $s_{\text{N}_2} > 1$ physikalisch nicht sinnvoll. Ein vernünftiger Wert für s_{N_2} müßte in der Größenordnung des mittleren Haftkoeffizienten zur Bildung der zweiten Lage (≈ 0.9) liegen.

Eine Erklärung für den experimentellen Befund liefert folgendes, modifiziertes Modell, bei dem zusätzliche Moleküle in einem quasi-gebundenen, transienten Zustand auf dem reinen Cu(110) vorliegen [27]. Diese Moleküle besitzen noch ihre kinetische Energie aus der Gasphase und legen so große Strecken auf der reinen Cu(110)-Oberfläche zurück, bevor sie wieder desorbieren. Bei einem Stoß mit einer Insel geben sie einen Teil der kinetischen Energie ab und können dann physisorbieren. Durch diesen Prozeß entsteht im Prinzip ein ringförmiger Streifen um bestehende Inseln herum, in dem der Haftkoeffizient um s_{tr} gegenüber der unbedeckten Kupferfläche erhöht ist.

Da die Moleküle, welche auf den Inseln adsorbiert sind, in der gegebenen Verweilzeit zwischen Adsorption und Desorption nur eine mittlere Weglänge zurücklegen können, entsteht auf den Inseln auf ähnliche Art ebenfalls ein adsorbierender Streifen.

Werden nun die Inseln größer, steigt sowohl die Fläche der Streifen um, als auch die

Fläche der Streifen auf den Inseln mit der Randlänge der Inseln ($\propto \sqrt{\Theta}$). Wachsen die Inseln bei hoher Bedeckung schließlich zusammen, nimmt die Randlänge der nicht bedeckten Bereiche ab, so daß auch die Gesamtfläche *beider* Streifen mit $\sqrt{1-\Theta}$ abnimmt. Zumindest bei mittleren und hohen Bedeckungen zeigen sowohl die Adsorption über die quasi-gebundenen Moleküle als auch die Adsorption auf den Inseln die gleiche Bedeckungsabhängigkeit. Daher repräsentiert der in den vorhergehenden Abschnitten experimentell bestimmte, scheinbare Haftkoeffizient s_{N_2} offensichtlich die Summe aus zwei Haftkoeffizienten, wobei diese Summe größer als eins sein kann.

4.2.3 Die isostere Wärme

Befindet sich die 3D-Gasphase mit der adsorbierten 2D-Phase im Gleichgewicht —d.h. die Adsorptionsrate ist gleich der Desorptionsrate— so hängt bei gegebener Bedeckung Θ der Gleichgewichtsdruck P_{N_2} von der Gleichgewichtstemperatur T_S ab. Bei höherer Temperatur wird ein höherer Druck benötigt, um die gleiche Bedeckung zu erreichen. Im Gleichgewicht zwischen 3D-Gas und adsorbierter Phase ist die isostere Wärme q_{st} durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung gegeben [30]:

$$\left. \frac{\partial \ln P_{N_2}}{\partial T_S} \right|_{\Theta} = \frac{q_{st}(\Theta)}{k_B T_S^2} \quad (4.4)$$

Um die isostere Wärme der gesättigten N_2 -Monolage zu messen, wurden verschiedene N_2 -Partialdrücke in der Streukammer eingestellt und dann jeweils die Temperatur der Cu(110)-Oberfläche derart geregelt, daß die Stickstoffbedeckung konstant bei $\Theta \approx 1$ blieb. Die Bedeckung wurde mit Hilfe der Heliumreflektivität gemessen, wobei die eingestellte Bedeckung einer Reflektivität von $R \approx 1.8\%$ entsprach (vgl. Abb. 4.1 (a)). Dabei muß die Bedeckung geringfügig unterhalb der vollen Monolage liegen, da sonst mit Heliumstreuung eine Erhöhung der Bedeckung nicht erkannt würde. Steigt während der Messung die Reflektivität, bedeutet dies Desorption von Stickstoff, d.h. die eingestellte Temperatur ist für den gegebenen Druck zu hoch. Fällt dagegen die Reflektivität, so ist die Temperatur zu niedrig, was zu zusätzlicher Adsorption von Stickstoff führt.

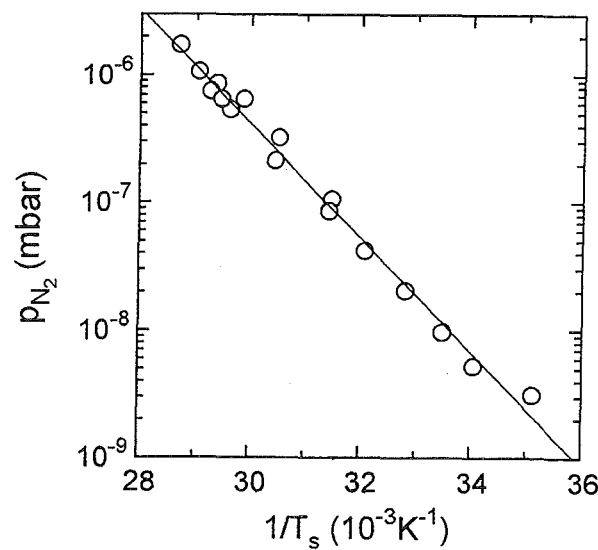


Abb. 4.5 Clausius-Clapeyron-Plot zur Bestimmung der isosteren Adsorptionswärme $q_{st}(\Theta = 1) \equiv q_1$ von N_2 auf Cu(110).

In Abbildung 4.5 wurden die so gewonnenen Quasi-Gleichgewichtswerte¹ in einen Clausius-Clapeyron-Plot eingetragen. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich eine isostere Adsorptionswärme der N_2 -Monolage auf Cu(110) von $q_1 = 88 \text{ meV}$ pro Molekül.

Diese sehr niedrige Adsorptionsenergie ist ein deutlicher Hinweis, daß die N_2 -Moleküle auf der Cu(110)-Oberfläche physisorbiert sind.

4.2.4 Die laterale Wechselwirkungsenergie

Das Auftreten eines Kondensationspunktes in den Begasungskurven zeigt, daß die Wechselwirkung zwischen den auf der Cu(110)-Oberfläche adsorbierten N_2 -Molekülen *attraktiv* ist. Wie im Dreidimensionalen lassen sich auch im zweidimensionalen Fall bei höheren Temperaturen dichtere Gasphasen erzeugen. Aus dieser Abhängigkeit der kritischen Be-

¹Die Messungen wurden nur im Quasi-Gleichgewicht durchgeführt, da Probe ($\approx 30 \text{ K}$) und Stickstoffgas (300 K) nicht die gleiche Temperatur hatten.

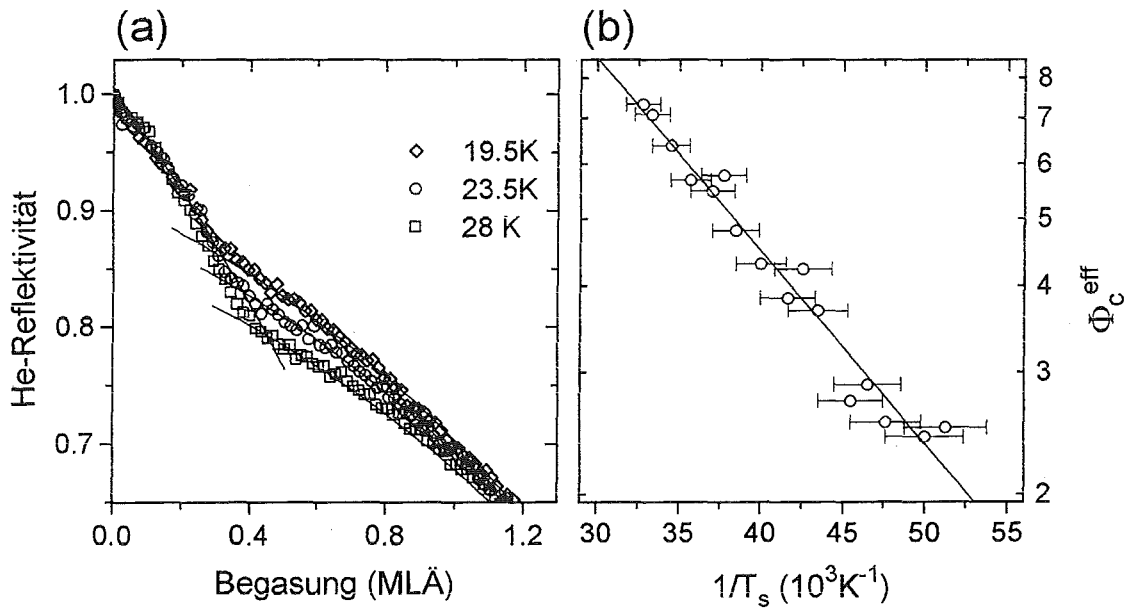


Abb. 4.6 Temperaturabhängigkeit der Kondensation des 2D-Gases zu 2D-Inseln (a) und daraus abgeleiteter Clausius-Clapeyron-Plot zur Bestimmung der lateralen Wechselwirkungsenergie e_ℓ zwischen adsorbierten Stickstoffmolekülen (b).

deckung Θ_c von der Substrattemperatur T_S (Abb. 4.6) kann die laterale Wechselwirkungsenergie e_ℓ bestimmt werden [15, 31]. Ein 2D-Gas hat bei einer gegebenen Bedeckung Θ einen 2D-Druck („spreading pressure“):

$$\Phi = n_{\text{ML}} k_B \Theta T_S \quad (4.5)$$

wobei n_{ML} die Flächendichte der unkomprimierten N_2 -Monolage angibt. Aus der Abhängigkeit des kritischen 2D-Drucks von der Substrattemperatur kann, wie im dreidimensionalen Fall, aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung die Energie e_ℓ berechnet werden²:

$$\frac{\partial \ln \Phi_c}{\partial T_S} = \frac{e_\ell}{k_B T_S^2}$$

Da e_ℓ durch die Ableitung eines Logarithmus gegeben ist, können konstante Faktoren in Φ_c vernachlässigt werden. Weil im Gittergasbereich für die Reflektivität $R(\Theta) \propto (1 -$

²Um die Clausius-Clapeyron-Gleichung anwenden zu können, müssen sich die Gas- und die Festphase im Gleichgewicht befinden. Da die Begasung sehr langsam erfolgt, kann davon ausgegangen, daß zwischen den 2D-Phasen Gleichgewicht herrscht. Dagegen herrscht *kein* Gleichgewicht zwischen der 3D-Gasphase und den 2D-Phasen, da ja durch die Adsorption die Teilchenzahl auf der Oberfläche steigt.

$\Sigma_{N_2} \Theta$) gilt, ist der Verlust der Reflektivität proportional zur Bedeckung: $(1 - R(\Theta)) \propto \Theta$. So müssen der diffuse Streuquerschnitt und die kritische Bedeckung nicht bekannt sein, sondern es genügt, den relativen Intensitätsverlust bis zum Knick $(1 - R_c)$ zu messen und auszuwerten.

Um e_ℓ zu bestimmen, wurden einige Adsorptionskurven bei verschiedenen Substrattemperaturen aufgenommen (z.B. Abb. 4.6 (a)) und daraus der Abfall der Reflektivität $(1 - R_c)$ gemessen. In Abbildung 4.6 (b) wurden die daraus berechneten „effektiven“ 2D-Drücke $\Phi_c^{eff} = (1 - R_c) \cdot T_S$ in einem Clausius-Clapeyron-Plot aufgetragen. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich die laterale Wechselwirkungsenergie zwischen den N_2 -Molekülen zu $e_\ell = (5.5 \pm 1) \text{ meV}$ pro Molekül.

Bemerkenswert ist der sehr kleine Beitrag der lateralen Wechselwirkungsenergie von nur ca. 7 % zur gesamten Adsorptionsenergie q_1 . Im Vergleich zu physisorbierten Edelgasatomen ist diese laterale Energie extrem klein: für Xe/Cu(110) beträgt die laterale Wechselwirkung mit $e_\ell^{Xe} = 47 \text{ meV}$ ca. 20 % der gesamten Adsorptionsenergie $q_1^{Xe} = 226 \text{ meV}$ [4].

4.3 Messung der Strukturen von N_2 auf Cu(110)

4.3.1 Die unkomprimierte Monolage

Die Struktur der gesättigten Stickstoffmonolage (Begasung = 3 L bei $T_S = 25 \text{ K}$) auf der Kupfer(110)-Oberfläche wurde mit Heliumbeugung untersucht. Dazu wurden im azimuthalen Abstand von 1.8° Beugungsspektren der mit Stickstoff belegten Oberfläche aufgenommen. Auf diese Weise wurde sternförmig die gesamte Cu(110)-Einheitszelle vermessen. Abbildung 4.7 zeigt exemplarisch vier dieser Beugungsspektren, in Abbildung 4.8 sind alle durch den Stickstoff induzierten Beugungsreflexe und die Cu(110)-Einheitszelle dargestellt. Die gepunkteten Linien in Abb. 4.8 zeigen die azimuthalen Richtungen der in Abb. 4.7 dargestellten Beugungsspektren.

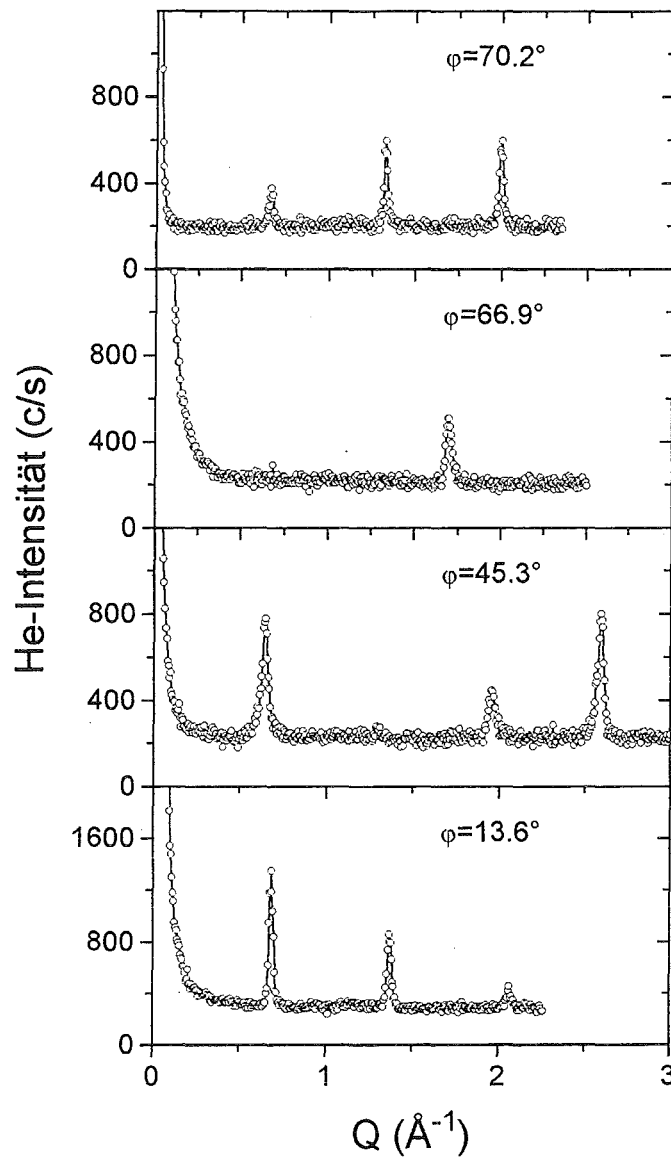


Abb. 4.7 Heliumbeugungsspektren der mit 3 L Stickstoff begasten Cu(110)-Oberfläche entlang der angegebenen azimuthalen Richtungen. Der Azimutwinkel ϕ wird dabei im Gegenuhrzeigersinn von der $\overline{\Gamma X}$ -Richtung ausgehend gemessen. Die Temperatur bei Begasung betrug 25 K, bei der Messung 20 K. Die Zählrate im Maximum des gespiegelten Strahls betrug jeweils ca. 50000 c/s.

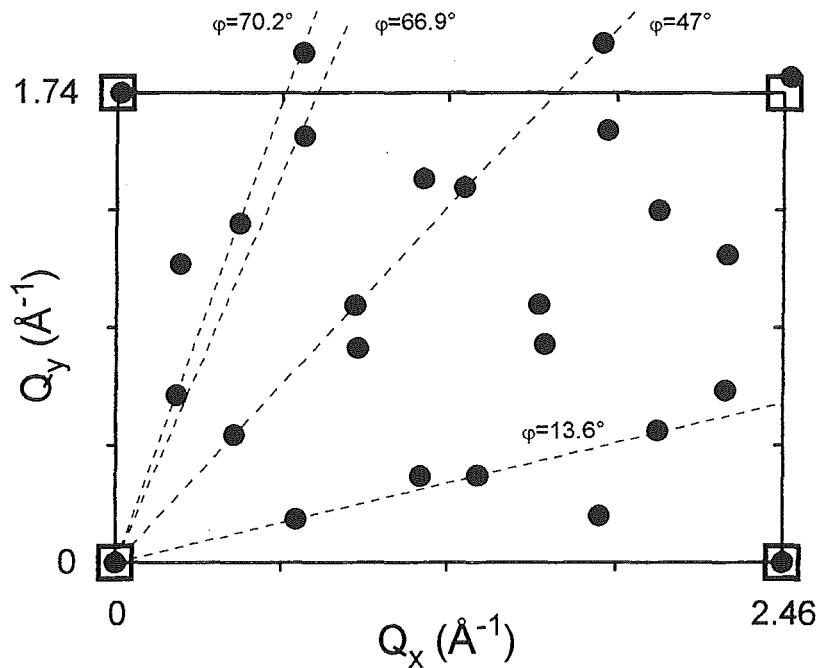


Abb. 4.8 Alle mit Heliumbeugung gefundenen Beugungsreflexe. Die Vierecke markieren die Positionen der Substratreflexe, das Rechteck markiert die Cu(110)-Einheitszelle im reziproken Raum. Die gepunkteten Linien zeigen die Richtungen der in Abb. 4.7 dargestellten Beugungsspektren.

Wie die Übersicht in Abb. 4.8 zeigt, gibt es sehr viele Beugungsreflexe, die alle intensitätsschwach ($\approx 1\%$ bezogen auf den gespiegelten Strahl) aber sehr scharf sind (siehe Abb. 4.7). Aus einfachen Überlegungen ergeben sich einige wichtige Hinweise auf die Struktur im realen Raum:

- Die durch die gefüllten Kreise markierten Reflexe bilden ein Gitter, dessen aufspannende Gittervektoren nicht parallel zu den Cu(110)-Gittervektoren sind.
- Da die Reflexe teilweise bei sehr kleinen Wellenvektorüberträgen liegen, muß die Einheitszelle der Stickstoffschicht im Realraum entsprechend groß sein.
- Es sind Beugungsreflexe an den Positionen des Substrats zu erkennen. Da die Oberfläche mit einer geschlossenen Stickstofflage bedeckt ist, können diese nicht durch das Substrat hervorgerufen sein, sondern sind höhere Beugungsordnungen der Stickstoffreflexe. Dies bedeutet, daß die Fläche der Stickstoffeinheitszelle im realen Raum

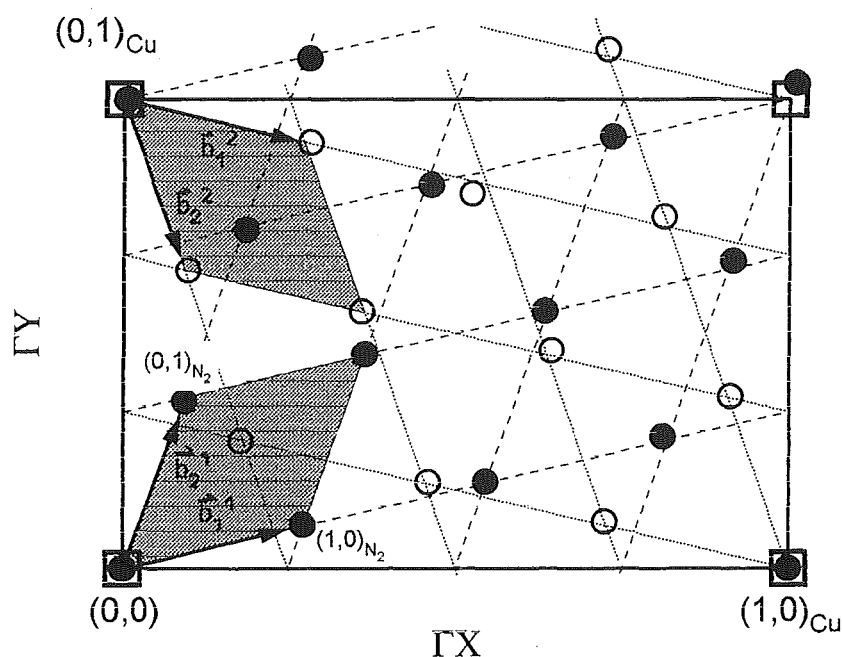


Abb. 4.9 Reziproke Cu(110)-Einheitszelle mit allen N_2 -induzierten Beugungsreflexen. Die gefüllten Kreise repräsentieren die von den reziproken Gittervektoren $\vec{b}_1^1$ und $\vec{b}_2^1$ aufgespannte Domäne, die offenen Kreise die von den Gittervektoren $\vec{b}_1^2$ und $\vec{b}_2^2$ aufgespannte Domäne. Die N_2 -Einheitszellen sind unterlegt gezeichnet.

ein ganzzahliges Vielfaches der Substrateinheitszelle beträgt. Die Struktur ist daher *kommensurabel*. Da die Stickstoffeinheitszelle wesentlich größer ist als ein Stickstoffmolekül und mehrere Moleküle enthält, bezeichnet man sie als eine *höher-kommensurable* (HOC-) Phase.

- Da die Reflexe sehr scharf sind, ist die Struktur über große Bereiche wohlgeordnet.
- Da die Kupfer(110)-Oberfläche eine C_2 -Symmetrie besitzt, gibt es zwei Domänen der Stickstoffstruktur, die bezüglich der $\overline{\Gamma X}$ - und $\overline{\Gamma Y}$ -Richtung spiegelsymmetrisch sind.

Um die Einheitszelle im Realraum zu konstruieren, muß man —wegen der Symmetrie des Substrates— zwei Sätze geeigneter Vektoren wählen, die das reziproke Gitter der jeweiligen Domäne aufspannen. Die beiden Gitter enthalten jeweils die Hälfte aller nicht auf

den Substratpositionen liegenden Reflexe. Die Reflexe an den Substratpositionen müssen Punkte beider Untergitter sein. Abbildung 4.9 zeigt ein Schema der reziproken Gitter mit den eingetragenen aufspannenden reziproken Gittervektoren. Die zu den jeweiligen Domänen gehörigen Reflexe sind mit offenen bzw. gefüllten Symbolen gekennzeichnet. Die Gittervektoren sind, in Einheiten der Substratvektoren, gegeben durch:

$$\vec{b}_1^{1,2} = \frac{3}{11}\vec{b}_1^{Cu} \pm \frac{1}{11}\vec{b}_2^{Cu}$$

und

$$\vec{b}_2^{1,2} = \frac{1}{11}\vec{b}_1^{Cu} \pm \frac{4}{11}\vec{b}_2^{Cu}$$

Das Plus- und Minuszeichen gilt dabei für die erste bzw. zweite Domäne.

Transformiert man die reziproken Gittervektoren nach Gleichung 3.1 in den realen Raum, ergibt sich für die N₂-Monolage eine $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$ -Einheitszelle (Abb. 4.10). Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird hier nur eine Domäne betrachtet, die zweite Domäne kann durch Spiegelung der ersten Domäne an der [001]- oder [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung erhalten werden. Eine Einheitszelle der N₂-Überstruktur bedeckt dabei eine Fläche von elf Cu(110)-Einheitszellen. Die beiden Gittervektoren haben die Längen $\sqrt{18}a_{Cu} = 10.8 \text{ \AA}$ bzw. $\sqrt{19}a_{Cu} = 11.1 \text{ \AA}$ und sind damit fast gleich lang. Der von den Vektoren eingeschlossene Winkel beträgt $\cos^{-1}(\sqrt{50/171}) = 57.3^\circ$. Damit bilden die Stickstoffmoleküle selbst auf der anisotropen Kupfer(110)-Oberfläche eine nahezu hexagonale Überstruktur.

Aus der Heliumbeugung allein kann nicht auf die genaue Anzahl und Lage der Stickstoffmoleküle innerhalb der Einheitszelle geschlossen werden. Dazu bedarf es eines Vergleichs der gemessenen Daten mit theoretischen Untersuchungen. Aber schon aus einfachen Überlegungen können einige wichtige Fakten gewonnen werden, die als Grundlage in die Rechnungen in Abschnitt 4.5 eingehen:

Nimmt man an, daß physisorbierte N₂-Moleküle auf Cu(110) eine ähnliche Fläche einnehmen wie auf Graphit (vgl. Abs. 4.1.1), werden sechs oder sieben Moleküle in einer Einheitszelle enthalten sein, wobei dann jedes Stickstoffmolekül eine Fläche von 16.83 bzw. 14.43 Å² bedeckt. Bei acht Molekülen pro Einheitszelle blieben pro Molekül nur 12.63 Å², was eine starke Kompression der Molekülschicht bedeuten würde und daher

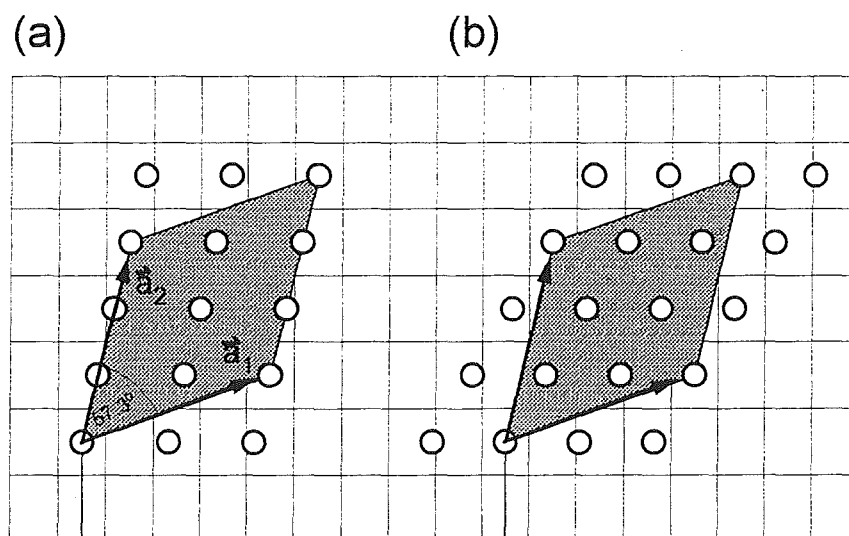


Abb. 4.10 Skizzen der $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$ -Struktur mit sechs (a) bzw. sieben Molekülen (b).

sehr unwahrscheinlich ist. Beugungsmessungen an der N₂-Bilage, die in Abschnitt 4.3.3 vorgestellt werden, deuten auf sieben Moleküle pro Einheitszelle.

Da die Cu(110)-Oberfläche durch die dichtgepackten Reihen eine ausgezeichnete Richtung vorgibt, liegt die Vermutung nahe, daß die Schwerpunkte der Moleküle entlang der dichtgepackten Kupferreihen angeordnet sind, wie dies zum Beispiel auch bei Xenon beobachtet wird [4]. In Abbildung 4.10 sind Strukturmodelle mit sechs (a) und sieben (b) Molekülen pro Einheitszelle gezeigt, bei denen die Moleküle entlang der dichtgepackten Kupferreihen liegen.

Im Gegensatz zum Graphit bilden die Moleküle auf Cu(110) sicher *keine Fischgrätenstruktur*, da eine Fischgrätenstruktur eine Gleitspiegelsymmetrie aufweist, was im Beugungsbild zur systematischen Auslöschung von Beugungsreflexen führen würde. Nimmt man an, daß die Moleküle entlang der Kupferreihen aufgereiht sind, sind schon aufgrund der Form der Einheitszelle einige Fischgrätstrukturen ausgeschlossen: Eine Struktur, bei der die Orientierung der Moleküle jeweils innerhalb einer Kupferreihe entlang $[1\bar{1}0]$ gleich

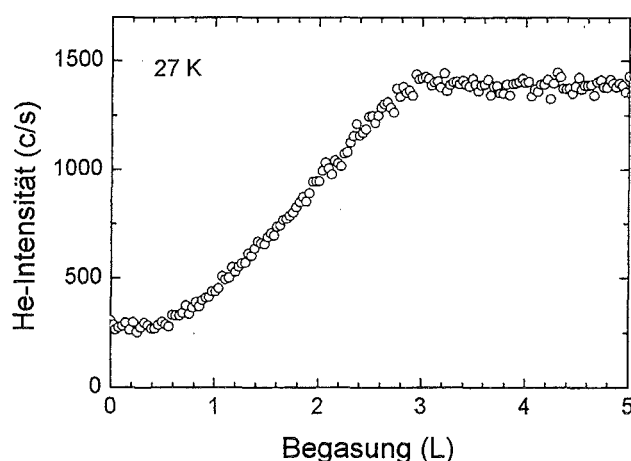


Abb. 4.11 Begasungskurve an der Position des (1,0)-N₂-Reflexes bei $T_S = 27$ K.

ist und die Orientierung von Kupferreihe zu Kupferreihe wechselt, ist ausgeschlossen, da die Moleküle an den Ecken der Einheitszelle per definitionem identisch sind. Wechselt die Orientierung abwechselnd zwischen den Molekülen innerhalb einer Kupferreihe, so ist dies aus Symmetrieüberlegungen nur möglich, wenn in der Einheitszelle eine gerade Anzahl von Molekülen vorliegt.

Bei Temperaturen zwischen 25 und 29 K bildet der Stickstoff bei allen Begasungen nur die $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$ -Überstruktur. Schon kurz nach der Kondensation des Gittergases entstehen bei einer Begasung von ca. 0.5 L die recht scharfen, stickstoffinduzierten Beugungsmaxima (exemplarisch ist die Intensität des (1,0)-N₂-Reflexes als Funktion der Begasung in Abbildung 4.11 dargestellt), was auf die Bildung von großen, kompakten Stickstoffinseln zurückzuführen ist. Da sich große Inseln bilden, müssen die N₂-Moleküle selbst bei diesen tiefen Temperaturen noch sehr mobil sein. Wie die Abbildung zeigt, steigt die Intensität des (1,0)-N₂-Reflexes bis zu einer Begasung von 3 L. Selbst nach wesentlich höheren Begasungen ändert sich die Struktur dann nicht mehr. Dies zeigt, daß sich in diesem Temperaturbereich eine gesättigte Schicht bildet, die nicht komprimiert werden kann, und auf

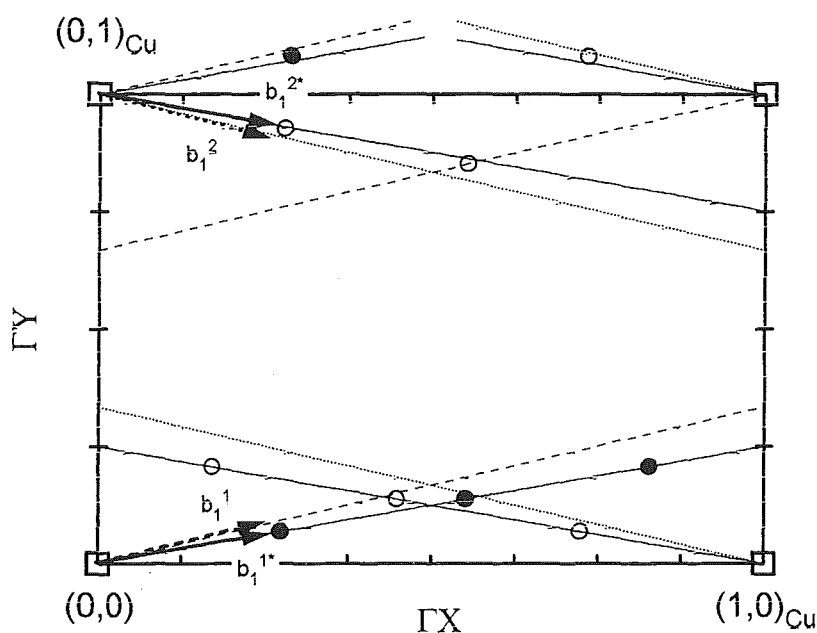


Abb. 4.12 Die Punkte markieren alle Beugungsreflexe, die nach einer N_2 -Begasung von 3.5 L bei $T_S = 25$ K gemessen wurden. Die gestrichelten Linien bezeichnen die durch $\vec{b}_1$ gegebene „erste Hauptachse“ der unkomprimierten Struktur, die durchgezogenen Geraden zeigen die durch den etwas „verdrehen“ Vektor $\vec{b}_1^*$ gegebene Richtung der komprimierten Struktur.

der keine Multilagen stabil adsorbiert werden können³. Bei $T_S < 25$ K ist das Verhalten bis zu 3 L identisch, bei höherer Begasung finden jedoch Phasenübergänge statt, die im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

4.3.2 Komprimierte Phasen

Bietet man der mit einer gesättigten N_2 -Monolage bedeckten Cu(110)-Oberfläche bei $T_S < 25$ K weiteren Stickstoff an, so verschwinden schlagartig alle, nicht auf Substratpositionen liegende Beugungsreflexe, und es entstehen neue Reflexe entlang der gegenüber $\vec{b}_1^{1/2}$ um ca. 3° verdrehten Achse $\vec{b}_1^*$ (Abb. 4.12). Abbildung 4.13 (a) zeigt die Intensitäten des

³Dies gilt für einem N_2 -Partialdruck von 2×10^{-8} Torr. Bei höheren Drücken werden unter Umständen auch in diesem Temperaturbereich komprimierte Phasen beobachtet, was allerdings nicht untersucht wurde.

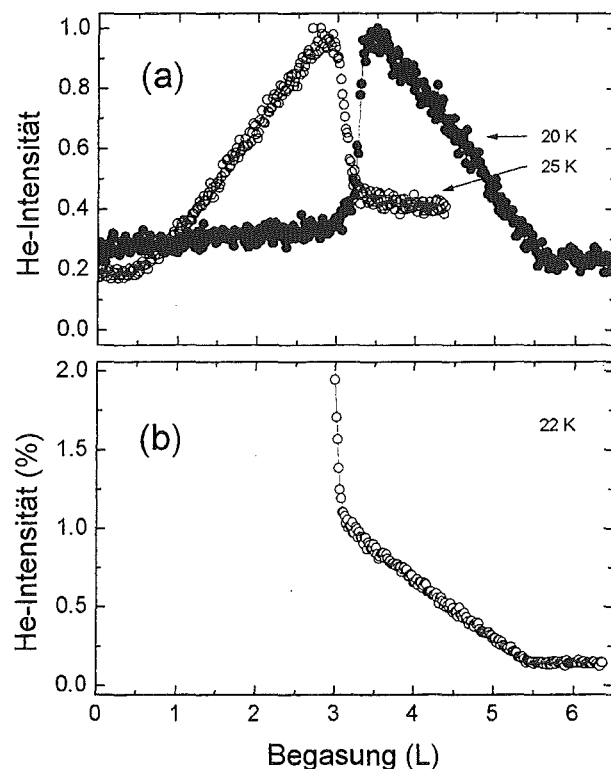


Abb. 4.13 In (a): Intensität als Funktion der Begasung an der Stelle des $(1,0)$ - N_2 -Reflexes bei $T_S = 25$ K (offene Symbole) und an der um 3° verdrehten Position bei $T_S = 20$ K (gefüllte Symbole). Die Intensitäten sind auf den jeweiligen Maximalwert normiert. Deutlich erkennt man das „Umspringen“ von einer Phase in die andere. In (b) ist die Intensität des $(0,1)$ -Cu(110)-Reflexes bei $T_S = 22$ K dargestellt. Die Intensität ist auf den Ausgangswert des Reflexes vor der Begasung normiert. Der Knick der Intensität des $(0,1)$ -Cu(110)-Reflexes bei 3 L ist durch die Vervollständigung der Monolage zu erklären; die nachfolgende Kompression der Monolage verringert die Intensität langsamer. Da bei $T_S < 22$ K bereits die zweite N_2 -Lage stabil ist, fällt bei Begasungen größer als 3.5 L sowohl die Intensität des $(1,0)$ - N_2 - als auch die des $(0,1)$ -Cu-Reflexes, bis nach einer Begasung von ca. 5.5 L auch die zweite Lage vollständig gefüllt ist.

$(1,0)$ - N_2 -Reflexes und des verschobenen $(1,0)^*$ - N_2 -Reflexes als Funktion der Begasung bei $T_S = 25$ bzw. 20 K. Es ist zu erkennen, daß der Phasenübergang in einem sehr schmalen Begasungsbereich (20 % bezogen auf die ML) stattfindet, und daß die Schicht von einer

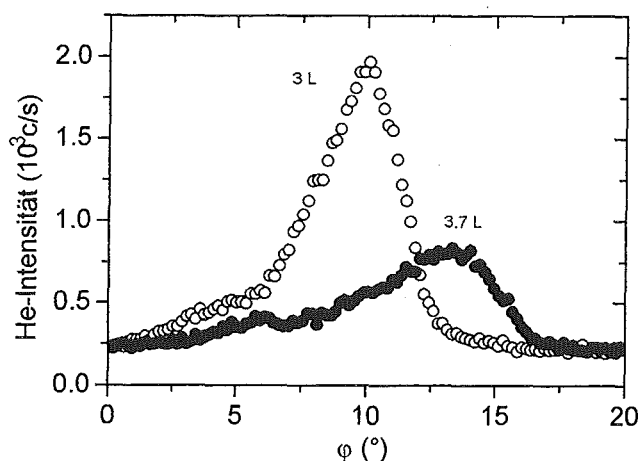


Abb. 4.14 Azimutalprofile an der Position des (1,0)-N₂-Reflexes ($Q = 0.69 \text{ \AA}^{-1}$) bei den angegebenen Begasungen ($T_S = 22 \text{ K}$).

Struktur in die andere „springt“. Erwärmt man die Probe auf $T_S > 25 \text{ K}$, so bildet sich wieder die $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$ -Struktur. Bei tiefen Temperaturen können offensichtlich zusätzliche Moleküle in die Adsicht eingebaut werden, was dann, ähnlich wie bei Xe auf Cu(110) [4], zu komprimierten Strukturen führt. Bei höheren Temperaturen desorbieren die zusätzlich in die Schicht eingebauten Moleküle wieder.

Der Knick der Intensität des (0,1)-Cu(110)-Reflexes bei 3 L in Abb. 4.13 (b) ist durch die Vervollständigung der Monolage zu erklären; die nachfolgende Kompression der Monolage verringert die Intensität langsamer. Da bei $T_S < 22 \text{ K}$ bereits die zweite N₂-Lage stabil ist, fällt bei Begasungen größer als 3.5 L sowohl die Intensität des (1,0)-N₂- als auch die des (0,1)-Cu-Reflexes (Abb. 4.13 (a) bzw. (b)), bis nach einer Begasung von ca. 5.5 L auch die zweite Lage vollständig gefüllt ist (vgl. 4.3.3).

Die Azimutalprofile an der Position des (1,0)-N₂-Reflexes ($Q = 0.69 \text{ \AA}^{-1}$) in Abbildung 4.14 zeigen deutlich die Verschiebung der Beugungsreflexe und die damit verbundene „Verdrehung“ des Gittervektors $\vec{b}_1$ in Abhängigkeit der Begasung. Bei der unkomprimierten $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$ -Struktur (Begasung bis zu 3 L) beträgt der zwischen $\overline{FX}$ -Richtung und dem

Gittervektor $\vec{b}_1$ eingeschlossene Winkel $\arctan\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = 13.26^\circ$, so daß die $\overline{\Gamma Y}$ -Achse durch diese „1. N₂-Hauptachse“ dreigeteilt wird. Bei Begasungen ab ca. 3.5 L schließen der Vektor $\vec{b}_1^*$ und die $\overline{\Gamma X}$ -Achse einen Winkel von ca. 10° ein, so daß durch dieses „verdrehte“ Gitter die $\overline{\Gamma Y}$ -Achse in vier gleiche Teile geteilt wird.

Da nur die in Abbildung 4.12 eingezeichneten Reflexe gefunden wurden, konnte keine Einheitszelle der komprimierten Struktur konstruiert werden. Eine Erklärung für das Fehlen von Reflexen wäre, daß sich aufgrund der Symmetrie der komprimierten Überstruktur (z.B. einer besonderen Orientierungsordnung) einige Reflexe auslöschen. Eine andere, durchaus mögliche Erklärung wäre, daß nicht alle Reflexe nachgewiesen wurden. Da die gefundenen Reflexe der komprimierten Schicht wesentlich kleiner sind als die Reflexe der unkomprimierten Schicht (der $(1,0)^*$ -N₂-Reflex ist z.B. um Faktor drei kleiner als der korrespondierende $(1,0)$ -N₂-Reflex), treten u.U. manche Reflexe nicht aus dem He-Untergrundsignal hervor. Insbesondere bei den Strukturmessungen der komprimierten Phase gab es Probleme mit der Temperaturregelung, da der Azimutwinkel geändert werden mußte, wobei die Temperatur nicht schwanken durfte.

Da keine reziproke Einheitszelle bestimmt werden konnte, kann kein Modell der Überstruktur im realen Raum konstruiert werden. Aber auch ohne nähere Charakterisierung kann festgehalten werden, daß bei $T_S \leq 25$ K eine komprimierte Phase präpariert werden kann.

4.3.3 Struktur der zweiten N₂-Lage

Begast man bei $T_S < 22$ K mehr als 3.5 L, fällt die Intensität der Reflexe der komprimierten N₂-Phase (Abb. 4.13 (a)) und die Intensität an der $(0,1)$ -Cu(110)-Position (Abb. 4.13 (b)), bis bei einer Begasung von 5.5 L nur noch der He-Untergrund gemessen wird. Das Fallen der Intensitäten ist durch das Wachsen der zweiten N₂-Lage bedingt, welche dann nach einer Begasung von 5.5 L vervollständigt ist. Aufgrund der sehr geringen gebeugten Intensitäten kann nicht ausgeschlossen werden, daß zwischen der oben beschriebenen komprimierten Phase und der Vervollständigung der zweiten Lage eventuell noch weitere komprimierte Strukturen in der ersten Lage auftreten, die aber nicht nachgewiesen wur-

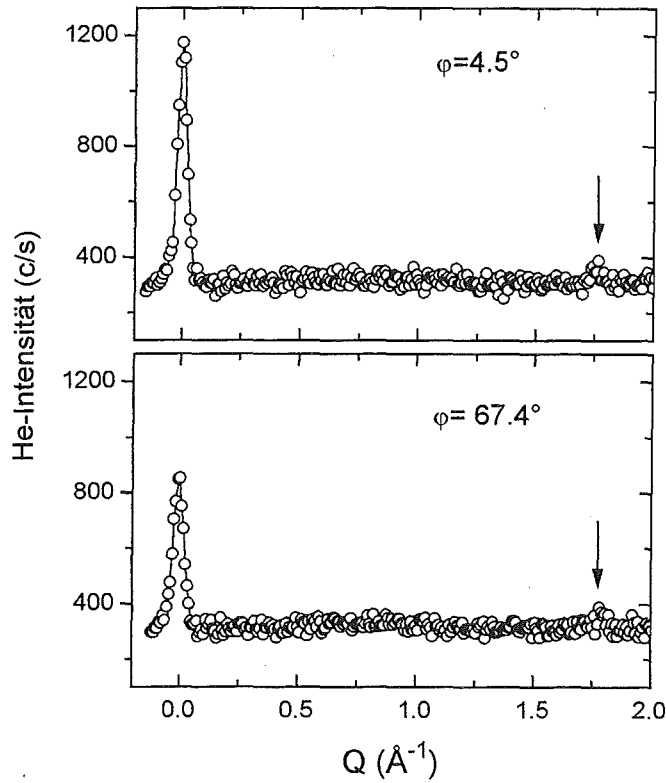


Abb. 4.15 Beugungsspektren bei $T_S = 13\text{ K}$ nach einer Begasung von 6.4 L N_2 auf $\text{Cu}(110)$ für zwei verschiedene Azimutalwinkel.

den. Um die Probleme mit der Temperaturregelung zu umgehen, wurden die Messungen der Bilage bei $T_S = 13\text{ K}$ durchgeführt.

Abbildung 4.15 zeigt neben dem gespiegelten Strahl die einzigen gefundenen Beugungsreflexe. Es ist nicht klar, ob diese beiden sehr kleinen Reflexe die Einheitszelle einer Domäne der zweiten Lage definieren. Aufgrund der Symmetrie des Substrats müßten eigentlich zwei Domänen vorliegen, so daß man mehr Reflexe beobachten müßte. Nimmt man aber dennoch an, daß die beiden gefundenen Reflexe die beiden reziproken Gittervektoren $\vec{b}_1^{\text{BL}}$ und $\vec{b}_2^{\text{BL}}$ definieren, ergibt sich die in Abb. 4.16 gezeigte quasi-hexagonale Überstruktur, deren Gitter durch die Vektoren

$$\begin{aligned}\vec{a}_1^{\text{BL}} &= 1.316 \cdot \vec{a}_1^{\text{Cu}} + 0.694 \cdot \vec{a}_2^{\text{Cu}} \quad \text{und} \\ \vec{a}_2^{\text{BL}} &= -0.124 \cdot \vec{a}_1^{\text{Cu}} + 1.11 \cdot \vec{a}_2^{\text{Cu}}\end{aligned}$$

aufgespannt wird.

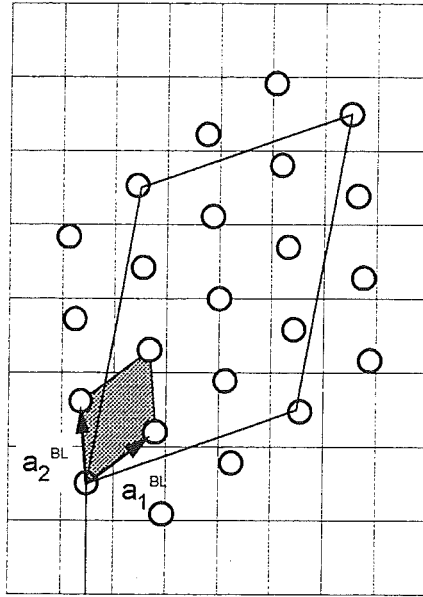


Abb. 4.16 Skizze der möglichen zweiten Stickstofflage im realen Raum. Die Einheitszelle des Bilage ist unterlegt; zum Vergleich ist auch die Einheitszelle der $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$ -Struktur eingezeichnet.

Sie unterscheidet sich nur wenig von der $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$ -Struktur der ersten Lage, die Moleküle werden jedoch nicht mehr in die Gräben der Cu(110)-Fläche gezwungen.

Bei dieser vorgeschlagenen Struktur der zweiten N₂-Lage auf Cu(110) bilden die Molekülschwerpunkte eine ähnliche Struktur wie in der zweiten Lage auf Graphit [19], wobei ein N₂-Molekül in der zweiten Lage auf beiden Substraten eine Fläche von 14.2 Å² bedeckt. Nimmt man an, daß die Dichte der Multilage und der ersten Lage ähnlich ist, so werden in einer $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$ -Einheitszelle der unkomprimierten Monolage wahrscheinlich sieben N₂-Moleküle liegen.

4.4 Schwingungen der Stickstoffmoleküle

Die Schwingungen der adsorbierten Teilchen um ihre Gleichgewichtslage sind durch die Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Adsorbat sowie zwischen den Adsorbaten untereinander bestimmt. Aus den senkrecht zur Oberfläche polarisierten Schwingungsmoden kann auf die Krümmung und die Anharmonizität des Haltepotentials geschlossen werden, aus den parallel zur Oberfläche polarisierten Schwingungen können Aussagen über die Wechselwirkungen innerhalb der adsorbierten Schicht gemacht werden. Die Streuung thermischer Heliumatome ist im wesentlichen empfindlich auf die senkrecht zur Oberfläche polarisierten Moden. In einigen Fällen kann sie aber auch als Werkzeug zur Vermessung der longitudinalen Moden dienen, so daß die Potentiale zwischen den Adsorbaten charakterisiert werden können [32].

Im Falle von physisorbiertem Stickstoff waren die gestreuten Intensitäten allerdings sehr gering und die Signale entsprechend stark verrauscht, so daß eine so umfassende Charakterisierung der Dynamik wie im Falle des Xenon nicht vorgenommen werden konnte. Prinzipiell sollte eine Verlängerung der Meßzeit das Signal-zu-Rauschverhältnis verbessern. Werden die Zeiten aber zu lang (mehr als eineinhalb Stunden pro Spektrum), werden die Spektren wieder schlechter. Die Ursache dafür ist nicht genau bekannt, es handelt sich dabei aber wahrscheinlich um eine Drift der Energie des einfallenden He-Strahls. Da auf der sehr kalten Oberfläche nahezu alle Restgasatome sofort haften, sind sehr lange Messungen auch aufgrund der Kontamination der Probe nicht sinnvoll.

Die Abbildung 4.17 zeigt Energiespektren der Cu(110)-Oberfläche bei verschiedenen N₂-Bedeckungen entlang $\overline{\Gamma X}$. Neben dem Peak bei $\Delta E = 0$, der durch diffus elastische Streuung an Defekten hervorgerufen wird, erkennt man mehrere Phononenpeaks. Der größte Peak im Spektrum der reinen Fläche bei $\Delta E = 2.2 \text{ meV}$ wird durch die Rayleigh-Welle der Cu(110)-Fläche hervorgerufen [33]. Dieses als „S1“ bezeichnete Phonon ist die niederenergetischste Schwingungsmoden einer Oberfläche. Mit steigender N₂-Bedeckung sinkt die Intensität des S1-Phonons, da die He-Atome nun an N₂-Molekülen gestreut werden, und es entsteht ein Maximum der Zählrate bei $\Delta E = 4.2 \text{ meV}$. Diese Schwingungsmoden ist dispersionslos, d.h. die Energie hängt nicht vom Wellenvektor ab. Daraus folgt, daß die

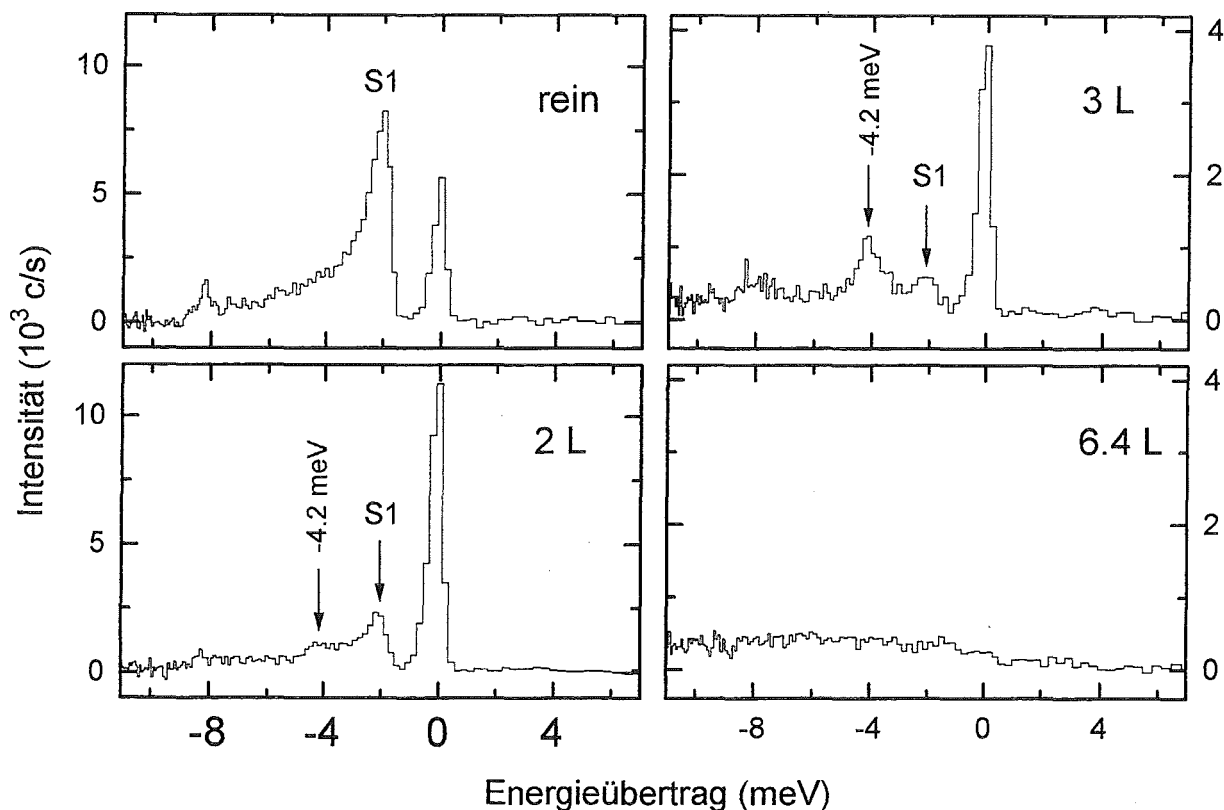


Abb. 4.17 Energiespektren gestreuter He-Atome. Die Begasung der Cu(110)-Oberfläche erfolgte bei $T_S = 27$ K, gemessen wurde bei $T_S = 23$ K, der Einfallswinkel betrug $\vartheta_i = 42.2^\circ$.

Mit steigender N_2 -Bedeckung werden weniger He-Atome am Rayleigh-Phonon der reinen Cu(110) Oberfläche (S1-Phonon) gestreut, und es wächst der für die N_2 -Monolage charakteristische Peak bei $\Delta E = 4.2$ meV.

Schwingung eines Moleküls nicht mit den Schwingungen benachbarter Moleküle gekoppelt ist, so daß jedes Molekül als unabhängiger Oszillator im Haltepotential betrachtet werden kann (Einsteinmode). Die Schwingungsenergie hängt damit nur von der Form des Haltepotentials ab. Im Vergleich zu Xe/Cu(110) ist die beobachtete Schwingungsenergie wesentlich höher [4, 32], was durch die viel geringere Masse des N_2 -Moleküls erklärt wird.

Neben der Grundschwingung regen Heliumatom auch Obertöne der Schwingungsmoden an- bzw. ab. Bei dispersionslosen Schwingungsmoden führt dies in den inelastischen He-

Spektren dann zu mehreren äquidistanten Peaks an den Positionen $\Delta E = \pm n \cdot \hbar\omega$, wie dies z.B. bei Xe/Cu(110) beobachtet wird [4]. Wahrscheinlich aufgrund der niedrigen gestreuten Intensitäten kann beim N₂ nur die Grundschiwingung deutlich aufgelöst werden.

Nach einer Begasung von 6.4 L bei $T_S < 20$ K zeigen die Energiespektren keine scharfen Peaks mehr, sondern nur noch ein Ansteigen des Untergrundes zu negativen Energieübertägen hin. Offensichtlich sind bei den N₂-Molekülen der Multilagen viele verschiedene Schwingungsmoden thermisch angeregt, so daß durch die Mittelung über alle Moden nur ein erhöhter Untergrund nachweisbar ist.

4.5 Rechnungen mit semi-empirischen Potentialen

Im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Dr. Girardet von der Universität Besançon (Frankreich) wurden anhand von semi-empirischen Paar-Potentialen Rechnungen der physisorbierten Stickstoffschiicht durchgeführt. Ziel der Rechnungen ist die Beschreibung von Struktur und Dynamik der Stickstoffmonolage auf der Kupfer(110)-Oberfläche, wobei insbesondere die Lage und Orientierung der Moleküle innerhalb der Stickstoffeinheitszelle geklärt werden soll.

Bei den Rechnungen wird die Energie der N₂-Schicht berechnet, wobei die Energiebeiträge durch thermische Anregung der Moleküle nicht berücksichtigt werden, so daß keine Aussage über die thermodynamischen Eigenschaften der N₂-Filme und die thermische Stabilität der einzelnen Phasen gemacht werden kann. Durch Variation der Position und Orientierung der adsorbierten Moleküle wird die potentielle Energie minimiert, um so die energetisch günstigste Konfiguration der Adschiicht zu finden. Da dabei jedes Molekül fünf Freiheitsgrade besitzt (die laterale Position (x, y) , die Höhe über den Kernen der ersten Kupferlage z , sowie der Winkel ϑ zwischen Molekülachse und der [001]-Richtung und der Winkel φ zwischen Molekülachse und der Oberflächennormalen, (vgl. Abb. 4.18), ergeben sich bei sieben Molekülen pro Einheitszelle schon 35 zu variierende Größen. Zur Minimierung der potentiellen Energie wurde zunächst ein Computerprogramm verwendet, das nach einem Gradientenverfahren arbeitet. Gradientenverfahren haben den prinzipiellen

Nachteil, in lokalen Minima „gefangen“ werden zu können und dadurch unter Umständen das absolute Minimum zu verfehlen. In der Regel steigt mit der Zahl der Variablen auch die Zahl der lokalen Minima und somit die Wahrscheinlichkeit, das globale Minimum zu verfehlen. Dabei hängt es von den Ausgangswerten der Variablen ab, welches Minimum der Algorithmus als Ergebnis liefert. Durch die Wahl mehrerer unterschiedlicher Startkonfigurationen muß dann entschieden werden, ob der Algorithmus ein lokales oder das globale Minimum fand. Bei den Simulationen zur N_2 -Monolage wurde dann zusätzlich ein Algorithmus nach dem „simulated annealing“-Prinzip [34] eingesetzt und getestet. Dabei wird die Energie zufälliger Konfigurationen berechnet und dann entschieden, ob die Konfiguration akzeptiert wird oder nicht: liegt die Energie einer Konfiguration tiefer als die der zuvor untersuchten Konfiguration, so wird die neue Konfiguration akzeptiert; liegt die Energie um ΔE über der Energie der zuvor berechneten Konfiguration, wird die neue Konfiguration akzeptiert, wenn $P < \exp(-\frac{\Delta E}{k_B T})$. Dabei wird P zufällig aus dem Intervall $[0 \dots 1]$ gewählt. Für einen bestimmten Parameter T müssen jeweils viele zufällige Konfigurationen analysiert werden, wobei im Verlauf der Optimierung der Parameter T in geeigneter Weise langsam verkleinert wird, bis die Zielgröße sich nicht weiter verändert. Durch diesen mathematischen Algorithmus wird eine Art „Anlassen“ simuliert, bei dem das System beim langsamen „Abkühlen“ in das globale Minimum fällt. Dieses Verfahren kann prinzipiell alle Minima finden und reagiert unempfindlich auf die Wahl der Startkonfiguration.

Die potentielle Energie V eines Moleküls kann durch die Summe aus der Bindung an das Substrat V_H („Haltepotential“) und lateraler Wechselwirkung e_ℓ beschrieben werden. Bei der Bestimmung der Energien werden nur Zentralkräfte zwischen jeweils zwei Atomen angenommen, und keine Effekte berücksichtigt, die durch das Vorhandensein dritter Atome hervorgerufen werden. Dreikörperkräfte werden also vernachlässigt. Außerdem wird vorausgesetzt, daß die einzelnen Paar-Wechselwirkungen einfach summiert werden dürfen. Werden die Dispersionskräfte zwischen einem Adsorbat und den Atomen eines Metalls betrachtet, ist die Additivität im Prinzip *nicht* gegeben, da im Metall die fluktuierenden Dipole zum Teil von delokalisierten Elektronen verursacht werden [35]. Die Erfahrung zeigt aber, daß man dennoch mit diesem einfachen Ansatz durchaus befriedigende Ergebnisse erzielen kann [4].

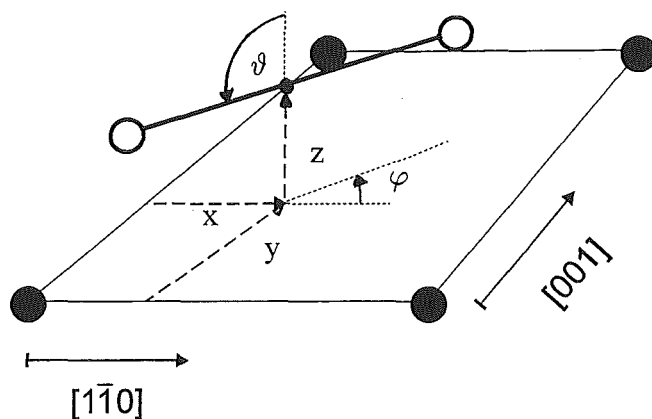


Abb. 4.18 Die Position des Molekülschwerpunkts wird durch x , y und z festgelegt. Der Koordinatenursprung liegt an der Position eines Cu-Atoms. Die Lage des Moleküls wird durch die Winkel ϑ und φ bestimmt. Ein flach liegendes Molekül, welches entlang der dichtgepackten Kupferreihen orientiert ist, wird durch $\vartheta = 90^\circ$ und $\varphi = 0^\circ$ beschrieben.

4.5.1 Potential zwischen Adsorbat und Substrat

Um das Haltepotential V_H eines einzelnen N_2 -Moleküls zu bestimmen, werden Paarpotentiale zwischen den einzelnen Atomen eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls und den beiden N-Atomen ($i = 1, 2$) des Moleküls summiert. Der Kristall wird dabei aus zehn (110)-Atomlagen ($n = 1 \dots 10$) gebildet, die sich jeweils aus 21×21 (110)-Einheitszellen (l, m) zusammensetzen:

$$V_H(x, y, z, \vartheta, \varphi) = \sum_{l=-10}^{10} \sum_{m=-10}^{10} \sum_{n=1}^{10} \sum_{i=1,2} v(|\vec{r}_{l,m,n}^{Cu} - \vec{r}_i(x, y, z, \vartheta, \varphi)|) \quad (4.6)$$

Das Stickstoffmolekül besteht in den Simulationen aus zwei Atomen im Abstand von $1.098 \text{ \AA}$ [36]. Da es rotationssymmetrisch bezüglich der Verbindungslinie der beiden N-Atome ist, ist die Lage des Moleküls durch die zwei Winkel ϑ und φ eindeutig festgelegt, so daß der dritte Eulersche Winkel zur Beschreibung nicht notwendig ist. Dagegen muß bei nicht rotationssymmetrischen Molekülen wie z.B. CF_4 oder CF_3Cl auch der Winkel ψ berücksichtigt werden.

Bei Rechnungen mit mehreren Molekülen liegen nicht alle adsorbierten Moleküle über der mittleren Substrateinheit zelle und haben durch die beschränkte Größe des simulierten Substrats nicht isotrop die gleiche Anzahl von Bindungspartnern. Dies würde für Moleküle an äquivalenten Positionen innerhalb verschiedener Einheitszellen zu unterschiedlichen Haltepotentialen führen. Insbesondere für Moleküle am Rand des Substrats wäre der Fehler unter Umständen sehr groß. Um dies in den Rechnungen zu vermeiden, werden die nicht über der zentralen Substrateinheit zelle liegenden Moleküle um Vielfache der Substrateinheitsvektoren in eine äquivalente Position innerhalb der zentralen Einheitszelle verschoben, wo dann die Berechnung von V_H durchgeführt wird.

Das Potential v zwischen einem Substratatom und einem N-Atom wird durch ein Lennard-Jones-Potential nach Gleichung 2.1 beschrieben. Die unbekannten Parameter σ_{N-Cu} und ϵ_{N-Cu} des Potentials zwischen den Stickstoff- und den Kupferatomen werden durch die „Berthelot-Lorentz“-Kombinationsregeln aus bekannten Potentialen bestimmt [35, 37]. Dabei wird davon ausgegangen, daß σ im wesentlichen vom Durchmesser der beteiligten Atomsorten (A, B) abhängt, so daß $\sigma_{AB} = (\sigma_{AA} + \sigma_{BB})/2$ und $\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_{AA} \cdot \epsilon_{BB}}$ gilt. Das Potential zwischen zwei Stickstoffatomen ($\epsilon_{N-N} = 3.14 \text{ meV}$, $\sigma_{N-N} = 3.32 \text{ Å}$, [36]) bzw. zwei Xenonatomen ($\epsilon_{Xe-Xe} = 24.9 \text{ meV}$, $\sigma_{Xe-Xe} = 4.36 \text{ Å}$, [1]) ist aus Gasphasenmessungen bekannt. Mit dem in [4] bestimmten Xe-Cu Potential ($\epsilon_{Xe-Cu} = 9.2 \text{ meV}$, $\sigma_{Xe-Cu} = 4.53 \text{ Å}$) können nach:

$$\epsilon_{Xe-Cu} = \sqrt{\epsilon_{Xe-Xe} \cdot \epsilon_{Cu-Cu}}$$

und

$$\sigma_{Xe-Cu} = \frac{\sigma_{Xe-Xe} + \sigma_{Cu-Cu}}{2}$$

die Parameter ϵ_{Cu-Cu} und σ_{Cu-Cu} berechnet werden. Die Parameter der Xe-Cu Wechselwirkung wurden in [4] so angepaßt, daß die Messwerte durch die Summe aus Lennard-Jones Potentialen beschrieben werden können. Das hier berechnete Cu-Cu Potential beschreibt daher *nicht* die Wechselwirkung zwischen zwei Kupferatomen in der Gasphase, sondern stellt einen über alle Substratome gemittelten Wert dar. Bei diesen effektiven Werten ist die eventuelle Nichtadditivität der Gasphasen-Paarpotentiale in einem Metall berücksichtigt. Nach nochmaligem Anwenden dieser Kombinationsregeln für N-Cu können dann die gewünschten Parameter zu $\epsilon_{N-Cu} = 3.25 \text{ meV}$ und $\sigma_{N-Cu} = 3.753 \text{ Å}$ bestimmt werden.

4.5.2 Das Potential zwischen N_2 -Molekülen e_ℓ

Das Potential e_ℓ innerhalb der adsorbierten Schicht wird im Rahmen des „X1-Modells“ beschrieben [36]. In diesem Modell wird das Potential durch verschiedene Beiträge gebildet:

- Wie beim Haltepotential wirken Dispersionskräfte zwischen den einzelnen Atomen der adsorbierten Moleküle. Sie werden paarweise durch additive Lennard-Jones-Potentiale v_{LJ} nach Gleichung 2.1 dargestellt. Die Parameter $\epsilon = 3.1366 \text{ meV}$ und $\sigma = 3.318 \text{ \AA}$ wurden aus [36] entnommen.
- Stickstoffmoleküle besitzen ein permanentes Quadrupolmoment, wodurch auch ein elektrostatischer Wechselwirkungsterm zwischen den Molekülen berücksichtigt werden muß. Die Quadrupole werden durch Ladungen von $-0.405|e|$ an den Positionen der Stickstoffkerne und $+0.81|e|$ am Molekülschwerpunkt simuliert [36].

Durch diese Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung wird ein Ende eines benachbarten N_2 -Moleküls in Richtung Schwerpunkt eines anderen Moleküls gezogen, so daß benachbarte N_2 -Moleküle bevorzugt in „T“-Form *senkrecht* aneinander liegen. Aus diesem Grund werden bei physisorbiertem N_2 häufig Fischgräten- oder Wagenradstrukturen beobachtet.

Darübere hinaus induziert jedes Molekül, wie auch seine Nachbarn, durch eine statische Deformierung der Elektronenorbitale Multipolmomente im Substrat. Diese induzierten Multipole üben eine effektive laterale Dreikörperkraft auf das betrachtete Molekül aus und wurden hier nicht berücksichtigt. Ebenso wurde die McLachlan-Wechselwirkung [1] aufgrund substratmediierter Dispersionskräfte hier vernachlässigt. Bei dieser Dreikörperkraft werden in der Oberfläche Bilddipole der instantanen Dipole der Atome erzeugt, die dann auch auf benachbarte adsorbierte Teilchen wirken.

Um die laterale Wechselwirkung e_ℓ^a eines Moleküls a zu berechnen, müssen die Potentiale zwischen den relevanten Punkten des Moleküls (Schwerpunkt $i = 0$ sowie die beiden Atome $i = 1, 2$) und den relevanten Punkten j aller Moleküle N der Schicht bestimmt werden. Da Moleküle, die weit von Molekül a entfernt sind, nur wenig zum Potential

beitragen, werden in der Simulation nur solche Moleküle berücksichtigt, die innerhalb eines bestimmten Radius r_0 um das betrachtete Molekül a liegen. r_0 wurde so groß gewählt, daß eine weitere Vergrößerung dieses Bereichs die Potentiale nur um weniger als ein Prozent veränderte. Für die laterale Wechselwirkung des Moleküls a mit seinen Nachbarn gilt dann:

$$e_l^a = \sum_{N, r < r_0} \left(\sum_{i=1,2} \sum_{j=1,2} v_{LJ}(|\vec{r}_i^a - \vec{r}_j^N|) + \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^2 \frac{Q_i^a Q_j^N}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i^a - \vec{r}_j^N|} \right)$$

wobei Q_i^a und Q_j^N die Ladung an den betreffenden Punkten des jeweiligen Moleküls darstellt. Um das Potential der adsorbierten Schicht zu erhalten, müssen die Potentiale aller in der Adsorbateinheitszelle enthaltenen Moleküle summiert werden.

4.5.3 Die Potential-Karte von N₂ auf Cu(110)

Um zu untersuchen, ob es überhaupt gerechtfertigt ist, die Wechselwirkung zwischen N₂-Molekülen und der Cu(110)-Oberfläche im Rahmen des in den Abschnitten 4.5.1 und 4.5.2 vorgestellten Modells zu beschreiben und um die berechneten Potentialparameter zu testen, werden in diesem Abschnitt einige numerische Untersuchungen vorgenommen, bei denen nur ein Molekül beteiligt ist. Einerseits wird dabei die Physisorption eines isolierten N₂-Moleküls auf einem anisotropen Substrat studiert, andererseits können so günstige Startwerte für die Rechnungen der Monolage erhalten werden.

Dazu wurde eine sogenannte Potentialkarte (Abb. 4.19) erstellt, in der die minimale potentielle Energie V_H eines adsorbierten N₂-Moleküls als Funktion der (festen) Position (x, y) innerhalb der Kupfereinheitszelle aufgetragen ist. Um die Energie V_H an der Position (x, y) zu minimieren, wurden die Höhe z und die Winkel ϑ und φ variiert. Neben der Potentialkarte entstanden auch Karten der zu den jeweiligen Energieminima gehörigen Variablen z , ϑ und φ (Abb. 4.20 und 4.21).

Die Potentialkarte in Abbildung 4.19 zeigt einen Graben geringer Energie entlang $[1\bar{1}0]$; wobei die Korrugation entlang des Grabens mit ca. 1 meV sehr gering ist (Abb. 4.20 (a)). Die Variation entlang der $[001]$ -Richtung (Abb. 4.21 (a)) beträgt dagegen ca. 12 meV. Die Gräben der Cu(110)-Oberfläche werden daher Kanäle hoher Mobilität darstellen, entlang

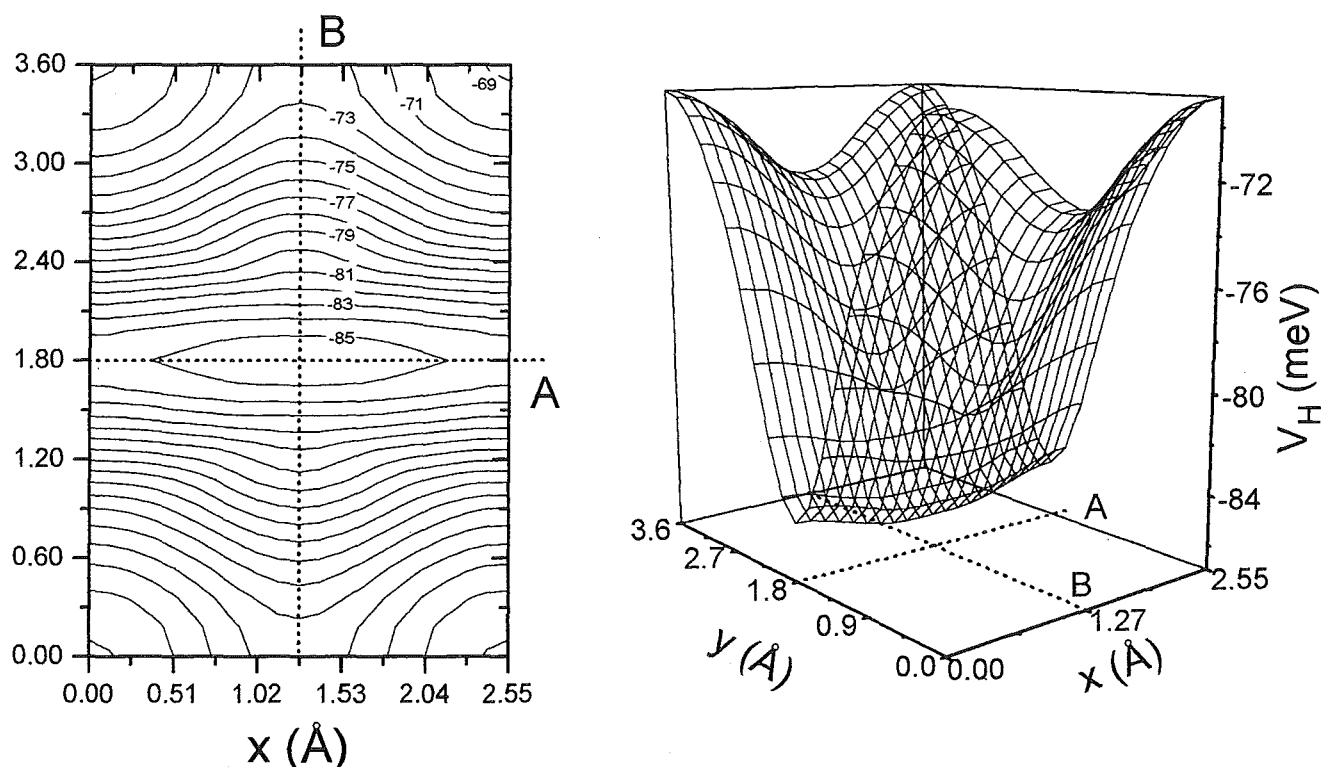


Abb. 4.19 Potentialkarte von $\text{N}_2/\text{Cu}(110)$. Aufgetragen ist das Minimum des Haltepotentials (in meV) als Funktion der Position des Moleküls innerhalb der $\text{Cu}(110)$ -Einheitszelle. Zur Minimierung der Energie wurden z , ϑ und φ variiert, d.h. zu jedem Punkt x, y ergibt sich eine bestimmte Höhe z und Orientierung (ϑ, φ), so daß die Energie minimal wird.

derer sich einzelne Moleküle nahezu frei bewegen können, während die Diffusion in $[001]$ -Richtung wesentlich erschwert wird. Als Konsequenz der hohen Korrugation entlang der $[001]$ -Richtung werden die Moleküle, auch bei einer geschlossenen Adsicht, durch das Haltepotential möglichst nahe in die Mitte der Kupfergräben gezwängt.

Die Stelle minimaler Energie liegt im Zentrum der $\text{Cu}(110)$ -Einheitszelle mit $V_H = -85.7 \text{ meV}$. Dort liegt das Molekül in einer Höhe von 3.34 Å flach ($\vartheta = 90^\circ$) auf dem Substrat und ist entlang $[1\bar{1}0]$ ausgerichtet ($\varphi = 0^\circ$). Ein einzelnes Molekül im Graben ist für alle Positionen x entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausgerichtet ($\varphi = 0^\circ$). Der Winkel ϑ variiert nur sehr wenig mit der x -Position (Abb. 4.20 (c)), so daß ein einzelnes Molekül im Graben im wesentlichen flach auf dem Substrat liegt, wobei die Höhe über dem Kupfer

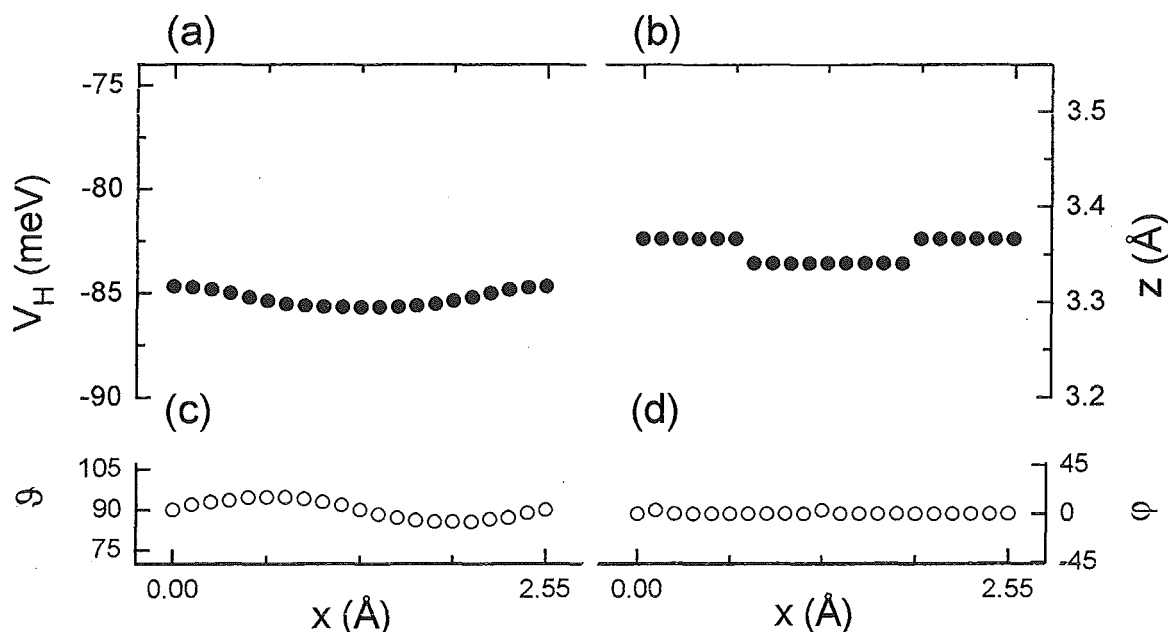


Abb. 4.20 Schnitt durch verschiedene Karten entlang der dichtgepackten Kupferreihen (Schnitt **A** in Abb. 4.19). In (a) ist das Potential, in (b) die Gleichgewichtshöhe des Molekülschwerpunkts über der ersten Kupferlage, in (c) der Neigungswinkel ϑ und in (d) der Azimut φ als Funktion der x -Position entlang der Kupferreihen aufgetragen.

ebenfalls nur wenig variiert (Abb. 4.20 (b)).

Ein interessantes Verhalten zeigt die Orientierung φ des N_2 -Moleküls bei Verschiebung entlang des Schnittes **B** (Abb. 4.21 (d)): in der Mitte sind die Moleküle parallel zum Graben ausgerichtet ($\varphi = 0^\circ$); Zu den kurzen Brückenplätzen hin ändern sie schlagartig die Orientierung und sind dann senkrecht zu den Gräben orientiert ($\varphi = 90^\circ$). Mit der Verschiebung ändert sich auch die Orientierung ϑ : in der Mitte der Einheitszelle liegen die N_2 -Moleküle zunächst flach auf dem Substrat ($\vartheta = 90^\circ$). Bei einer Verschiebung um ca. $0.5 \text{ \AA}$ sind sie dann zu den Reihen hin um ca. 15° aus der Substratebene heraus angestellt. Mit weiterer Verschiebung wird dieser Winkel kleiner, bis sie auf den Kupferreihen dann wieder flach auf dem Substrat liegen ($\vartheta = 90^\circ$). Beim Verschieben entlang **B** steigt das Molekül von ca. $z = 3.3 \text{ \AA}$ im Graben auf ca. $z = 3.6 \text{ \AA}$ auf den Reihen.

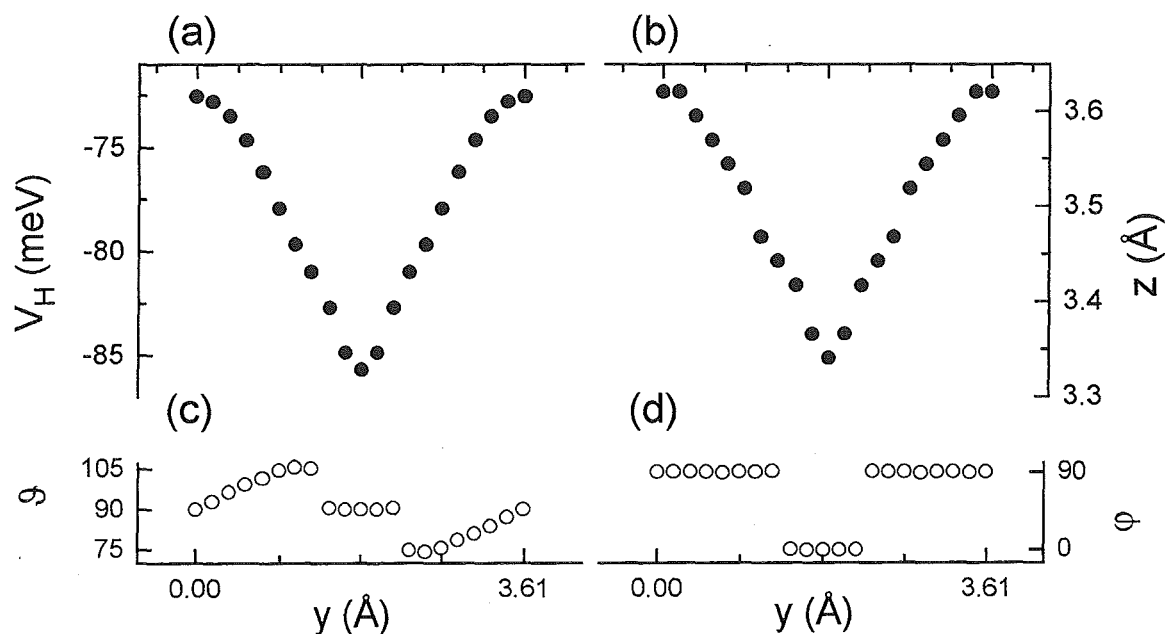


Abb. 4.21 Schnitte durch verschiedene Karten senkrecht zu den dichtgepackten Kupferreihen (Schnitt **B** in Abb. 4.19). In (a) ist das Potential, in (b) die Gleichgewichtshöhe des Molekülschwerpunkts über der ersten Kupferlage, in (c) der Neigungswinkel ϑ und in (d) der Azimut φ jeweils als Funktion der Position entlang der [001]-Richtung aufgetragen.

Der Einfluß der azimuthalen Orientierung φ wird besonders in Abbildung 4.22 und in Tabelle 4.1 deutlich, in der V_H an verschiedenen Punkten innerhalb der Cu(110)-Einheitszelle minimiert wurde, wobei $\vartheta = 90^\circ$ fest vorgegeben war. Wie schon die Potentialkarte zeigt, ist ein Molekül auf dem langen Brückenplatz oder dem Muldenplatz bevorzugt parallel zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausgerichtet ($\varphi = 0^\circ$). Mit steigendem Winkel φ wird die Bindung geschwächt (Abb. 4.22 (a)) wobei der Abstand z zum Substrat ansteigt (Abb. 4.22 (b)). Ein Molekül mit der Orientierung $\varphi = 90^\circ$ ist am langen Brückenplatz bzw. am Muldenplatz dann um ca. 8 bzw. 4 meV schwächer gebunden als ein parallel zu den Reihen orientiertes Molekül. Aufgrund der ungünstigen Energie ist ein mit $\varphi = 90^\circ$ orientiertes Molekül am langen Brückenplatz unwahrscheinlich. Ein Molekül senkrecht über einem Kupferatom („on top“-Platz) oder auf dem kurzen Brückenplatz ist am stärksten gebunden, wenn es

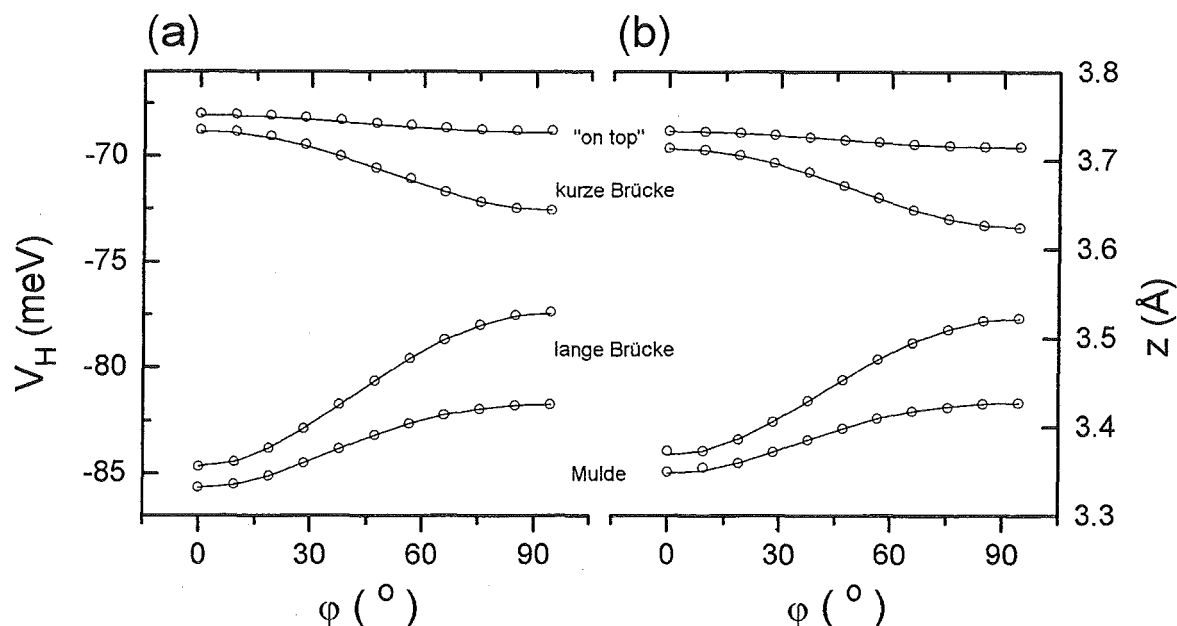


Abb. 4.22 Abhängigkeit des Haltepotentials V_H und der Höhe z an den angegebenen Punkten in der Cu(110)-Einheitszelle als Funktion der Molekül-orientierung φ .

senkrecht zu den Cu(110)-Reihen orientiert ist. Auf dem „on-top“-Platz hängt die Energie allerdings fast nicht vom Azimut ab, so daß Moleküle dort im Prinzip frei drehbar wären. Aufgrund der hohen Energie (vgl. Abb. 4.19) erscheint eine Adsorption eines N_2 -Moleküls auf den dichtgepackten Kupferreihen allerdings unwahrscheinlich.

4.5.4 Die Schwingungen des N_2 -Moleküls

Als wichtiger Hinweis auf die Richtigkeit der berechneten Potentialparameter ϵ und σ dient der Vergleich der berechneten Schwingungsenergie mit dem experimentellen Wert. Abbildung 4.23 (a) zeigt die z -Abhängigkeit des mit den oben bestimmten Parametern berechneten Potentials eines N_2 -Moleküls ($\vartheta = 90^\circ$ und $\varphi = 0^\circ$), das über dem Zentrum der Cu(110)-Einheitszelle adsorbiert ist. In Abb. 4.23 (b) sind die Ableitungen des Potentials nach z gezeigt. Die Nullstelle der ersten Ableitung kennzeichnet den Gleichgewichtsabstand z_0 zwischen Molekül und Oberfläche. Das Potential ist nicht harmonisch,

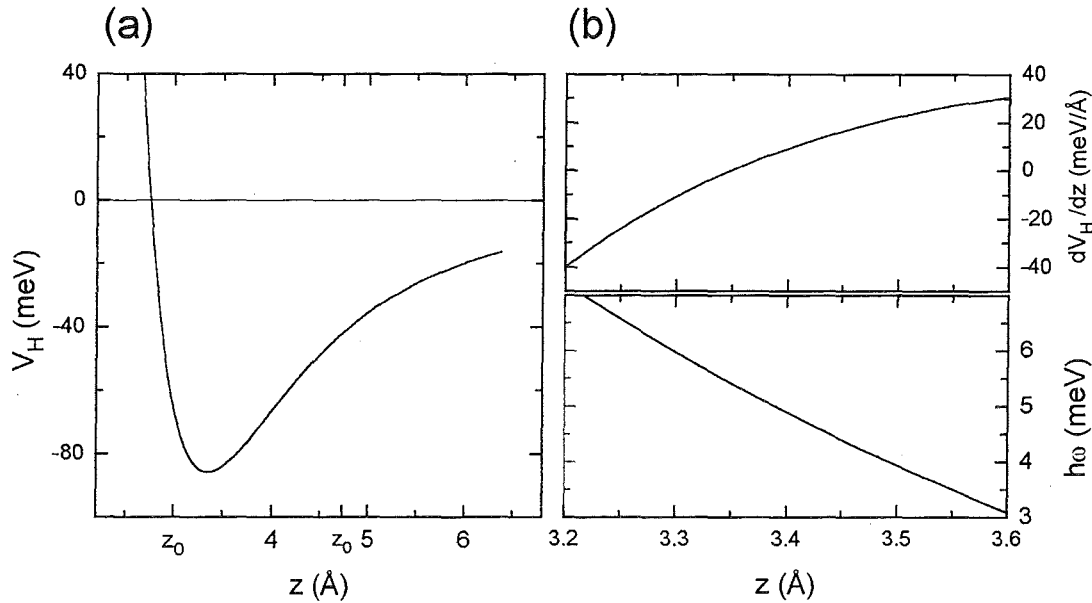


Abb. 4.23 (a) Potential eines N_2 -Moleküls über dem Zentrum der Cu(110)-Einheitszelle als Funktion von z . In (b) ist $\frac{\partial V}{\partial z}$ und $\hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{\partial^2 V}{m \cdot \partial z^2}}$ dargestellt.

da die zweite Ableitung nicht konstant ist. Da die Schwingungsenergie eines anharmonischen Oszillators nicht ohne weiteres bestimmt werden kann, wird das Potential in erster Näherung als harmonisch angenommen. Für die Schwingungsfrequenz ω gilt dann

$$\omega = \sqrt{\frac{\partial^2 V(z)}{m \partial z^2}}$$

Dabei muß hier die zweite Ableitung an der Stelle z_0 betrachtet werden. Die Schwingungsenergie des Moleküls im Zentrum der Einheitszelle ergibt sich so zu $\hbar\omega = 5.44$ meV, was nur um ca. 20% über dem gemessenen Wert von $\hbar\omega = 4.2$ meV liegt. Da die Form des repulsiven Teils des Lennard-Jones Potentials mehr oder weniger willkürlich gewählt wurde, ist eine bessere Übereinstimmung sicher nicht zu erwarten. Aus der Erfahrung weiß man, daß die mit einem Lennard-Jones (12 - 6)-Potential berechneten Schwingungsenergien immer etwas über den experimentellen Werten liegen, wenn die Parameter so gewählt werden, daß gleichzeitig die anderen Größen (V_H und z_0) physikalisch vernünftige Werte annehmen [38]. Tabelle 4.1 zeigt, daß sich die an verschiedenen Stellen der Cu(110)-Einheitszelle berechneten Schwingungsenergien nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung scharfer Energieverluste oder -gewinne in der inelastischen Heliumstreuung. Denn wäre die Energie stark von der Position

Position	φ	V_H (meV)	z_0 (Å)	$\hbar\omega$ (meV)
Muldenplatz	0	-85.7	3.35	5.44
	90	-81.6	3.39	5.53
lange Brücke	0	-84.7	3.37	5.5
	90	-77.4	3.50	5.57
kurze Brücke	0	-68.9	3.71	5.5
	90	-71.8	3.64	5.4
„on-top“	0	-68.1	3.73	5.4
	90	-68.9	3.72	5.4

Tabelle 4.1 Berechnete Bindungsenergie V_H , Schwingungsenergie $\hbar\omega$ und Gleichgewichtshöhe z_0 eines flach auf dem Substrat liegenden N_2 -Moleküls ($\vartheta = 90^\circ$) an verschiedenen Positionen innerhalb der Cu(110) Einheitszelle.

abhängig, würde bei einer höher-kommensurablen Überstruktur —bei der ja die einzelnen Teilchen auf verschiedenen Plätzen innerhalb der Substrateinheitszelle adsorbiert sind— eine Vielzahl unterschiedlicher Schwingungsfrequenzen vorliegen. Mit inelastischer Heliumstreuung könnten dann *keine* scharfen Energieverluste oder -gewinne gemessen werden, da die Energie über alle besetzten Plätze, und damit alle unterschiedlichen Schwingungsenergien, gemittelt wird.

Wie die mit einem Molekül durchgeführten Rechnungen zeigen, ist eine Beschreibung der Wechselwirkung zwischen einem N_2 -Molekül und der Cu(110)-Oberfläche durch paarweise Lennard-Jones Potentiale möglich, wobei die gewählten Potentialparameter $\epsilon_{N-Cu} = 3.25$ meV und $\sigma_{N-Cu} = 3.753$ Å realistische Ergebnisse liefern.

4.5.5 Ergebnisse für die Monolage

Bei der Simulation der Stickstoffmonolage wurde zuerst eine Struktur mit sechs Molekülen pro $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$ -Einheitszelle als Startpunkt der Minimierung gewählt. Alle Moleküle wur-

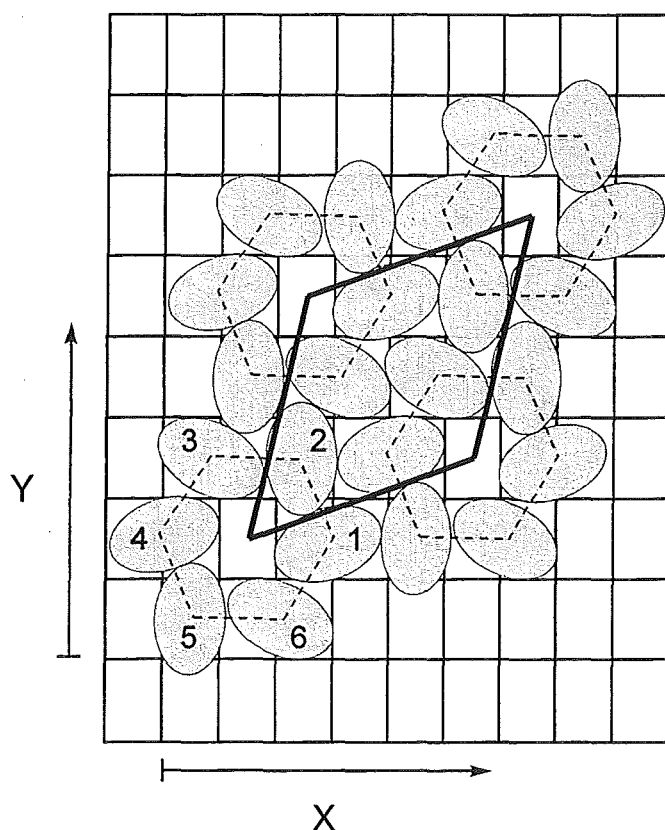


Abb. 4.24 Struktur mit sechs Molekülen pro Einheitszelle nach der Minimierung der Summe der potentiellen Energien.

den flach in den Gräben der Cu(110)-Fläche plaziert und entlang des Grabens ausgerichtet (Abb. 4.10 zeigt die Positionen der Schwerpunkte). Nach der Minimierung beträgt das Potential $U^{total} = -656.8 \text{ meV}$. Die gesamte Bindungsenergie eines Moleküls ist damit $q_1 = -109.4 \text{ meV}$, die laterale Wechselwirkungsenergie beträgt $e_l = -26.8 \text{ meV}$. In Abbildung 4.24 sind die Position und Orientierung der Moleküle der Minimalkonfiguration skizziert, die Werte des Haltepotentials V_H der einzelnen N_2 -Moleküle sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Die Moleküle bilden im Prinzip eine Wagenradstruktur ohne „Nabe“. Wie schon bei der Diskussion der Potentialkarte vermutet, liegen alle Moleküle recht genau in den Grabenmitten der Cu(110)-Oberfläche.

Die optimierte Struktur mit sechs Molekülen pro Einheitszelle gibt sofort die Startposition für die Optimierung nach dem Gradientenverfahren für die Struktur mit sieben Molekülen vor: Das Loch in der Mitte des Rades wird durch ein senkrecht auf dem Substrat stehendes

Molekül	$x (\text{\AA})$	$y (\text{\AA})$	$z (\text{\AA})$	$\vartheta (^\circ)$	$\varphi (^\circ)$	$V_H (\text{meV})$
1	7.37	5.19	3.42	89.3	19.9	-82.7
2	6.15	8.99	3.42	91.0	91.2	-81.4
3	2.07	8.97	3.39	93.8	25.7	-83.6
4	0	5.58	3.42	89.7	18.0	-83.0
5	1.2	1.78	3.44	96.8	86.9	-81.5
6	5.25	1.79	3.42	87.3	25.8	-83.1

Tabelle 4.2 Position, Orientierung und Energie der sechs Moleküle in der Einheitszelle nach der Minimierung. Die Gesamtenergie pro Einheitszelle beträgt $V^{total} = -656.1 \text{ meV}$. Für ein Molekül ergibt sich $q_1 = -109.4 \text{ meV}$ und $e_\ell = -26.8 \text{ meV}$. Die Grabenmitten der Cu(110)-Oberfläche liegen bei $y = 1.803, 5.409$ bzw. $9.016 \text{\AA}$, d.h. alle Moleküle liegen nahezu in den Grabenmitten.

Molekül gefüllt.

Abbildung 4.25 zeigt die berechnete $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$ -Struktur mit sieben Molekülen nach der Minimierung. Die Tabelle 4.3 gibt einen Überblick über die Positionen, Orientierungen und die Haltepotentiale der einzelnen Moleküle. Sowohl die Minimierung nach dem Gradientenverfahren als auch das „simulated annealing“-Verfahren lieferten identische Ergebnisse, obwohl beim Start des „simulated annealing“-Verfahrens alle Moleküle lagen. Die gesamte Energie pro Molekül liegt mit $q_1 = -113.1 \text{ meV}$ etwas unter der Energie der Struktur mit sechs Molekülen. Die laterale Wechselwirkungsenergie beträgt $e_\ell = 32.5 \text{ meV}$ pro Molekül. Wieder sind die Moleküle nur sehr wenig aus der Mitte der Substratgräben verschoben und liegen (mit Ausnahme des Nebenmoleküls) nahezu flach auf dem Substrat. Das Nebenmolekül steht exakt senkrecht auf der Oberfläche. Wie aus Tabelle 4.3 hervorgeht, liegen bis auf das Nebenmolekül (7) alle Moleküle in Positionen, die auch für ein einzelnes Molekül energetisch schon sehr günstig sind. In der Aufsicht 4.25 erkennt man, daß es sich um eine Wagenradstruktur handelt, bei der jedes „Speichenmolekül“ und jedes „Nebenmolekül“ nur zu einem Rad gehören. In der hier gefundenen Konfiguration

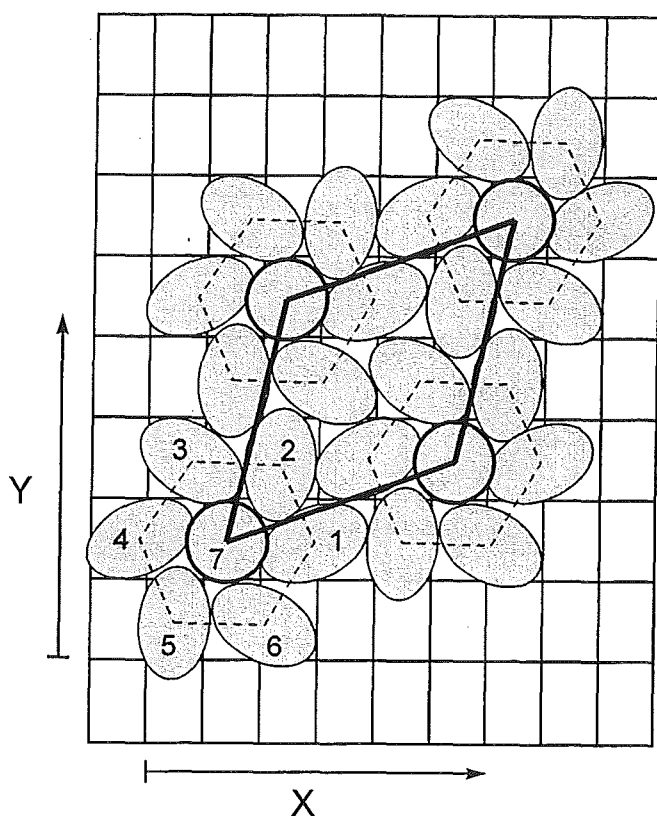


Abb. 4.25 Struktur mit sieben Molekülen pro Einheitszelle nach der Minimierung der Summe der potentiellen Energien V^{total} . Es handelt es sich hier um eine Wagenradstruktur, bei der jedes Molekül nur zu einem Rad gehört und die Räder in einer $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$ -Struktur angeordnet sind.

grenzen immer komplette Räder aneinander, wobei die Räder ein $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$ -Gitter mit einer Basis aus sieben Molekülen bilden.

Ein offensichtliches Problem stellt die Diskrepanz zwischen dem berechneten lateralen Potential $e_\ell = -32.5 \text{ meV}$ pro Molekül und dem gemessenen Wert von $e_\ell = -5.5 \text{ meV}$ dar. Da aber bei der Rechnung keine substratmedierten Dreikörperkräfte berücksichtigt wurden, die unter Umständen recht hohe Beiträge zur lateralen Wechselwirkung liefern können [1], ist zu erwarten, daß die lateralen Wechselwirkungen nicht richtig beschrieben

Molekül	x (Å)	y (Å)	z (Å)	ϑ (°)	φ (°)	V_H (meV)
1	7.47	5.29	3.39	90.0	24.2	-83.0
2	6.10	8.93	3.47	90.1	84.8	-80.3
3	1.94	9.08	3.39	90.2	148.1	-83.2
4	-0.36	5.53	3.39	89.6	25.5	-82.8
5	1.25	1.90	3.42	89.7	85.4	-81.7
6	5.28	1.77	3.39	89.8	151.5	-82.8
7	3.75	5.41	3.72	0	90.0	-70.4

Tabelle 4.3 Lage und Energien der sieben Moleküle in der Wagenradstruktur nach der Minimierung der gesamten potentiellen Energie V^{total} . Die Gesamtenergie pro Einheitszelle beträgt $V^{total} = -791.8 \text{ meV}$. Die Gesamtenergie eines Moleküls beträgt $q_1 = -113.1 \text{ meV}$, die laterale Wechselwirkungsenergie beträgt $e_l = 32.5 \text{ meV}$ pro Molekül.

werden. Es ist bekannt, daß durch Berücksichtigung z.B. der McLachlan-Dreikörperkraft oder der induzierten Dipol-Wechselwirkung die berechneten lateralen Wechselwirkungen schwächer werden. Durch diese Dreikörperkräfte wird im Prinzip nur der Absolutbetrag des gesamten lateralen Potentials verändert, ohne jedoch die Bindungszustände (d.h. die Struktur) und die lateralen Schwingungsmoden der Adsicht wesentlich zu verändern.

Insgesamt kann festgestellt werden, daß durch diese auf sehr einfachen Modellen basierenden Rechnungen die Eigenschaften eines einzelnen Moleküls gut beschrieben werden und zu einem plausiblen Strukturvorschlag der unkomprimierten Stickstoffsicht auf Cu(110) führen.

Kapitel 5

Adsorption von Kohlenmonoxid auf Cu(110)

5.1 Einführung

Die Adsorption von Kohlenmonoxid (CO) auf Metalloberflächen ist ein breites und viel bearbeitetes Gebiet der Oberflächenphysik und -chemie. CO zählt zu den am meisten studierten Adsorbaten überhaupt [39]. Dies liegt mit daran, daß das CO-Molekül ein relativ einfaches zweiatomiges Molekül ist, von dessen Verständnis man auf komplexere Systeme zu schließen hofft. Da CO bei vielen Reaktionen beteiligt ist, die an Metallkatalysatoren ablaufen, besitzt die Adsorption von CO auf Metallen auch in der Technik einen hohen Stellenwert. So ist CO zum Beispiel Reaktionspartner bei der Methanolsynthese mittels Kupferkatalysatoren [40] und sowohl an der katalytischen Fischer-Tropsch-Synthese von Methan [41] als auch bei der Synthese von Kraftstoffen [42, 43] beteiligt.

Die Adsorption von molekularem CO wurde insbesondere schon auf den niedrig indizierten Oberflächen ((100), (110) und (111)) der Übergangsmetalle Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Kupfer, Silber und Gold eingehend experimentell und theoretisch studiert. Eine umfassende Übersicht darüber gibt [39]. In den meisten Fällen ist das Molekül auf dem Substrat chemisorbiert und „steht“ auf dem Kohlenstoffende. Auf den (110)-Flächen

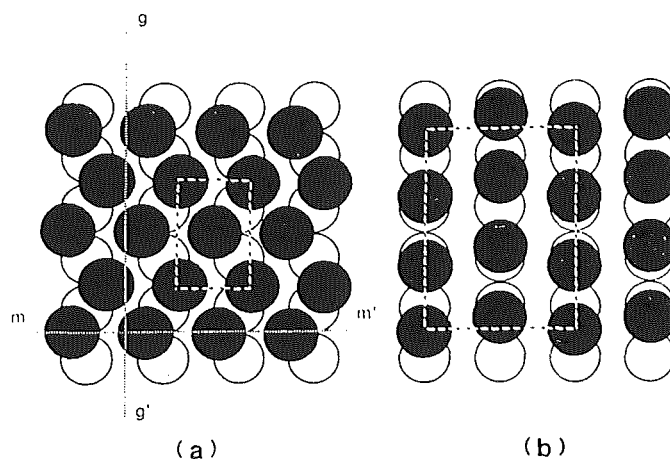


Abb. 5.1 Strukturmodell von CO adsorbiert auf Pd(110). In (a) ist die (2×1) -p2mg-Struktur bei $\Theta_{\text{CO}} = 1$ dargestellt, in (b) die $p(4 \times 2)$ Struktur (aus [39]).

von Palladium [44] und Nickel [45] adsorbiert das CO, je nach Bedeckung, entweder auf den dichtgepackten Reihen direkt über einem Substratatom („on-top“ Platz) oder zwischen zwei Substratatomen auf dem kurzen Brückenplatz. Dort kann das CO je nach Bedeckung etwas aus der Senkrechten geneigt (Abb. 5.1 (a)) oder auch entlang der Reihen relaxiert sein (Abb. 5.1 (b)). Die in Abbildung 5.1 (a) dargestellte (2×1) p2mg-Überstruktur ($\Theta = 1$) ist bei der Adsorption von CO auf den (110)-Flächen der Übergangsmetalle weit verbreitet und wird beispielsweise bei den Metallen Rhodium [46–48], Palladium [44], Platin [49], und Nickel [50] beobachtet.

Bedingt durch die asymmetrische Ladungsverteilung im CO-Molekül (Abb. 5.2) ist die Bindung an das Substrat generell stärker als im Fall des isoelektronischen N_2 -Moleküls [51]. Im Gegensatz zum Stickstoff ist das CO wahrscheinlich bei allen hier durchgeführten Experimenten auf Cu(110) chemisorbiert. Bei $T_S > 77 \text{ K}$ wurde bei Bedeckungen bis zu $\Theta = 0.2$ eine Bindungsenergie an das Cu(110) von 590 meV gefunden, die mit steigender Bedeckung bis auf 415 meV bei $\Theta = 0.4$ fällt [52]. Bindungsenergien dieser Größenordnung deuten auf eine Chemisorption des CO auf Cu(110) hin. In der Literatur sind zwar keine Messungen auf Cu(110) bei tiefen Temperaturen erwähnt, aber auf polykristallinem Kupfer wurde bei $T_S = 20 \text{ K}$ ein physisorbierter Zustand gefunden, der bei Erwärmung der Probe auf 30 K irreversibel in einen chemisorbierten Zustand übergeht [53–56]. In einer anderen Studie wurde auf polykristallinem Kupfer selbst bei $T_S = 10 \text{ K}$ nur chemisorbier-

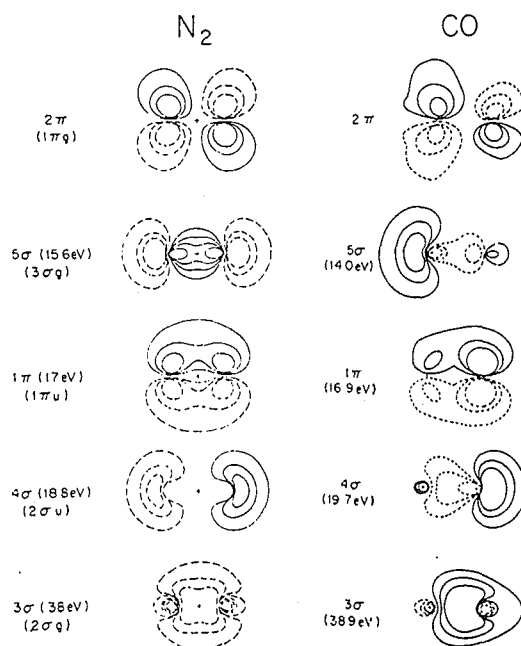


Abb. 5.2 Wellenfunktionen des Stickstoff- und des Kohlenmonoxymoleküls. Die Konturen zeigen die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten 0.3, 0.2 und 0.1. Die Bindungsenergien der einzelnen Elektronen sind in Klammern angegeben (aus [51]).

tes CO gefunden [57]. Offenbar ist die Aktivierungsbarriere zwischen Physisorption und Chemisorption sehr niedrig (vgl. Abb. 2.2), so daß davon ausgegangen werden kann, daß selbst bei tiefen Temperaturen nur chemisorbiertes CO vorliegt. Mit den in der Apparatur vorhandenen Analysegeräten kann diese Frage allerdings nicht abschließend geklärt werden (vgl. 2.2).

Obwohl die Überstrukturen von CO und N_2 auf Graphit für $T_S \geq 5.18$ K nahezu identisch sind [58–61], ist zu erwarten, daß sich CO und N_2 auf Cu(110) stark unterscheiden, da das CO auf Cu(110) chemisorbiert ist. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß auf der Graphitoberfläche bei $T_S < 5.18$ K aufgrund der asymmetrischen Molekülform eine „Kopf-Schwanz“-Ausrichtung des physisorbierten CO stattfindet, bei der innerhalb der Fischgrätstruktur alle Kohlenstoffatome in eine Richtung (senkrecht zur Gleitspiegelebene) zeigen [62, 63].

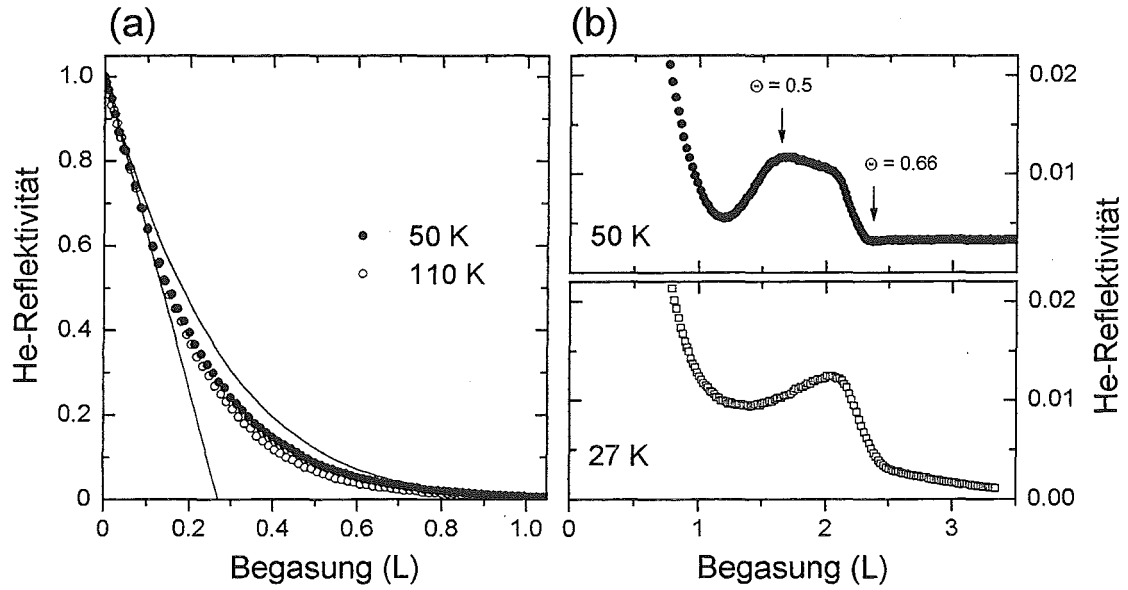


Abb. 5.3 Adsorptionskurven von CO auf Cu(110). Die Kreise repräsentieren die gemessenen Daten. Die Gerade in (a) gibt die Anfangssteigung der gemessenen Kurven wieder. Die durchgezogene Kurve in (a) wurde nach der Gittergasformel mit $\tilde{s} = 0.85$ und $\Sigma = 115 \text{ \AA}^2$ berechnet. In (b) ist die Begasung markiert, bei der die (2×1) -Struktur am besten ausgebildet ist. Bei dieser Begasung wird $\Theta = 0.5$ definiert. Die Bedeckung $\Theta = 0.66$ ergibt sich dann nach [64] (vgl. Abb. 5.6).

5.2 Die Adsorption von CO auf Cu(110)

Um das Adsorptionsverhalten zu untersuchen, wurden bei verschiedenen Temperaturen Begasungskurven (Abb. 5.3) aufgenommen. Bei allen Temperaturen $T_S \leq 110 \text{ K}$ zeigen die Begasungskurven einen raschen Abfall der He-Reflektivität bis zu einer CO-Begasung von ca. 1.2 L. Wie Abb. 5.3 (b) z.B. für $T_S = 50 \text{ K}$ zeigt, steigt dann bei weiterer Begasung die Reflektivität auf ein Maximum bei 1.67 L an und fällt schließlich auf 0.4% bei ca. 2.3 L. Das winzige Minimum bei 2.3 L ist dabei charakteristisch für die Adsorption bei $T_S \approx 50 \text{ K}$. Bei $T_S > 35 \text{ K}$ ändert sich die Reflektivität bei Begasungen über 2.3 L nicht weiter, bei $T_S < 35 \text{ K}$ fällt die Reflektivität jedoch bei Begasungen über 2.3 L weiter bis unter 0.1 % (Abb. 5.3 (b)).

Aus der Anfangssteigung der Begasungskurve kann nach Gleichung 3.2 der diffuse Streuquerschnitt eines CO-Moleküls Σ_{CO} bestimmt werden. Mit dem in Abschnitt 5.2.1 bestimmten Haftkoeffizienten $\tilde{s} = 0.85$ ergibt sich $\Sigma_{\text{CO}} = 115 \text{ \AA}^2$, so daß die diffusen Streuquerschnitte von Xe und CO auf Cu(110) annähernd gleich groß sind [4]. Dagegen ist Σ_{CO} auf Cu(110) etwas kleiner als der 3D-Gasphasen-Streuquerschnitt von Helium ($E_{\text{He}} = 18 \text{ meV}$) an CO ($\Sigma_{\text{CO/Gas}} = 130 \text{ \AA}^2$ [65]) und deutlich kleiner als der diffuse Streuquerschnitt eines einzelnen CO-Moleküls auf Pt(111) ($\Sigma_{\text{CO/Pt(111)}} = 160 \text{ \AA}^2$ [15]).

Im Gegensatz zur Begasung mit N_2 zeigen die CO-Begasungskurven im Anfangsbereich keinen Knick. Dies bedeutet, daß im Verlauf der Begasung kein Übergang von der Gittergasphase in eine 2D-Festphase aus kompakten CO-Inseln stattfindet. Um zu klären, ob die Inselbildung durch eine *repulsive* Kraft zwischen den adsorbierten CO-Molekülen oder durch geringe Mobilität der Moleküle *kinetisch* gehemmt ist, wurde die Mobilität des bei tiefen Temperaturen adsorbierten CO in Diffusionsexperimenten (Abb. 5.4) untersucht [66]. Dazu wurden bei $T_S = 20 \text{ K}$ kleine Mengen CO (0.05 L) auf eine ausgeheilte, defektfreie Fläche und auf eine durch Ionenbeschuß mit Defekten (Fehlstellen, Adatome, Stufen ...) präparierte Fläche adsorbiert. Durch die Adsorption fiel die gespiegelte He-Intensität auf ca. 90% des jeweiligen Ausgangswertes. Werden die Proben erwärmt, so fällt auf beiden die gespiegelte Heliumintensität aufgrund des Debye-Waller-Effekts mit der Substrattemperatur [67]. Im Unterschied zur glatten Fläche beobachtet man auf der „rauen“ Fläche einen plötzlichen Anstieg der Intensität bei $T_S = 60 \text{ K}$. Durch die mit der Temperatur steigende Mobilität des CO gelangen die adsorbierten Moleküle zu den schon vorher vorhandenen Defekten und werden dort gebunden. Dies führt zur Überlappung der diffusen Streuquerschnitte von präexistierenden Defekten und CO-Molekülen. Die dadurch bedingte Abnahme der gesamten diffus streuenden Fläche verursacht das Steigen der Reflektivität¹. Auf der glatten Fläche gibt es keine Überlappung diffuser Streuquerschnitte, da die CO-Moleküle trotz erhöhter Mobilität keine Inseln bilden. Offensichtlich ist also die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten CO-Molekülen bei kleinen Bedeckungen entweder repulsiv oder so schwach, daß sie zu keiner Inselbildung führt.

¹Um auszuschließen, daß die Reflektivitätszunahme durch Koaleszenz der präexistenten Defekte oder durch Restgaseinfluß entsteht, wurde die mit Defekten präparierte Fläche für einige Zeit dem Restgas ausgesetzt und ohne CO erwärmt. Dabei wurde kein Reflektivitätsanstieg beobachtet.

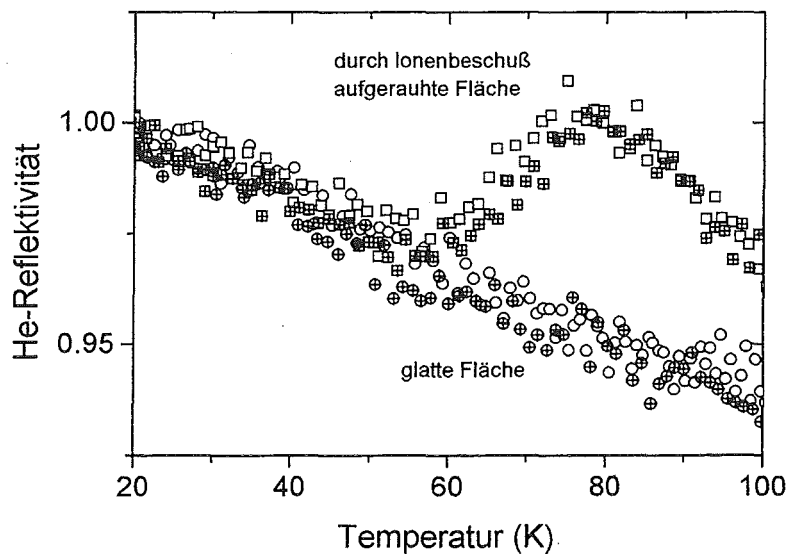


Abb. 5.4 Die He-Reflektivität beim Erwärmen der Probe nach einer Begasung von 0.05 L CO. Auf der „glatten“ Fläche (Kreise) tritt keine Überlappung diffuser Streuquerschnitte auf, so daß die Reflektivität aufgrund des Debye-Waller-Effekts kontinuierlich abnimmt. Auf der mit Defekten präparierten Probe (Quadrate) wird CO bei $T_S > 60$ mobil und „läuft“ zu den Defekten, so daß die diffusen Streuquerschnitte überlappen und die Reflektivität wieder ansteigt.

Als weiteres Maß für die Verteilung des CO auf der Fläche, und damit die Wechselwirkung, dient die Abhängigkeit der gespiegelten Intensität als Funktion der Begasung (vgl. Abs. 3.1.3). Da der diffuse Streuquerschnitt Σ_{CO} und der Haftkoeffizient bekannt sind, und da der Haftkoeffizient nicht von der Bedeckung abhängt [64], kann der nach der Gittergasformel (Gl. 3.3) erwartete Intensitätsverlauf einfach berechnet und mit der gemessenen Begasungskurve verglichen werden. Wie Abbildung 5.3 (a) zeigt, liegt die gemessene Kurve *unter* der durch Gleichung 3.3 beschriebenen Kurve, was auf eine *repulsive* Wechselwirkung zwischen den adsorbierten CO-Molekülen deutet [15], und beweist, daß CO auf Cu(110) *keine* kompakten Inseln bildet. Dies ist in Übereinstimmung mit Thermodesorptionsmessungen [52, 64], bei denen die Verschiebung des Maximums der Desorptionsrate von 220 K bei $\Theta = 0.2$ auf 200 K bei $\Theta = 0.5$ ebenfalls auf repulsi-

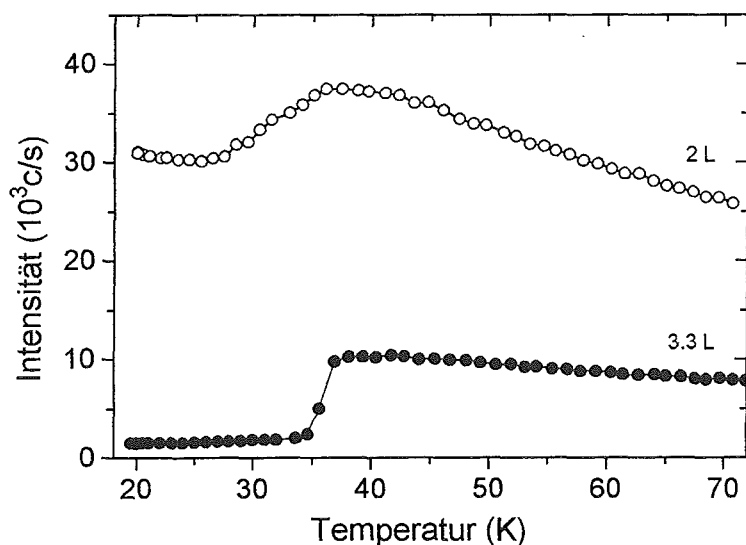


Abb. 5.5 Gespiegelte He-Intensität als Funktion der Proben­temperatur T_S nach Begasungen von 2 bzw. 3.3 L bei $T_S = 20$ K (Heizrate 1 K/s).

ve Wechselwirkung zwischen den Molekülen zurückgeführt wird. Nach [68, 69] herrscht zwischen den auf Cu(110) adsorbierten CO-Molekülen auf kurze Distanzen (nächste und übernächste Nachbarabstände) eine stark *repulsive* Kraft, jedoch auf größere Distanzen (dritt- und viertnächste Nachbarabstände) eine schwach *attraktive* Wechselwirkung. Die attraktive Wechselwirkung von 7-10 meV [70] reicht aber offenbar nicht aus, um eine Inselbildung auszulösen.

Setzt man die Cu(110)-Oberfläche bei $T_S < 35$ K einer CO-Atmosphäre aus (vgl. Abb. 5.3 (b)), so verhält sich die gespiegelte He-Intensität bis zu einer Begasung von ca. 2.4 L ähnlich wie bei höheren Temperaturen. Lediglich das Minimum bei ca. 1.3 L ist nicht so ausgeprägt und die Form des Maximums (≈ 2 L) ist etwas anders, wobei der anschließende Intensitätsabfall um ca. 0.1 L zu höheren Begasungen hin verschoben ist. Im Gegensatz zu $T_S > 35$ K bleibt die gespiegelte He-Intensität bei weiterer Begasung jedoch nicht konstant sondern fällt weiter (Abb. 5.3 (b)). Offensichtlich adsorbieren weitere Moleküle entweder in der ersten Lage auf dem Substrat, wie dies beispielsweise bei N₂ auf Pd(111) [10] und CO auf Pt(111) [71] beobachtet wird, oder aber in der zweiten Lage. Wird die Probe

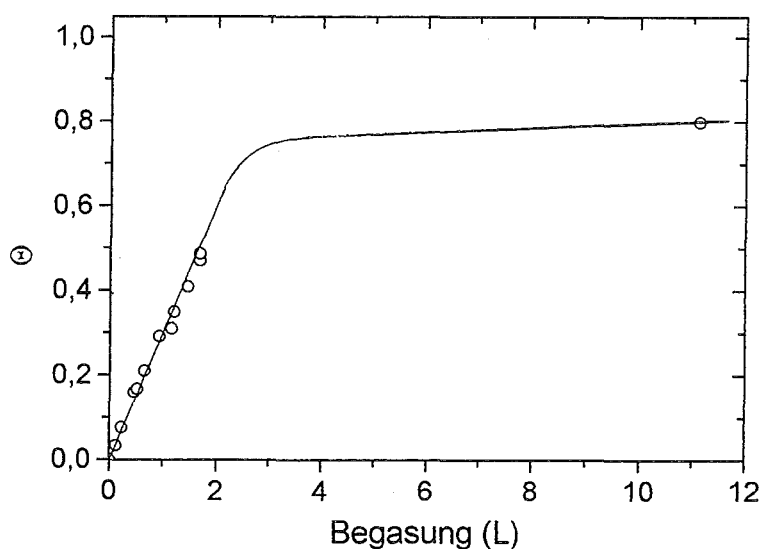


Abb. 5.6 Zusammenhang zwischen Begasung und Bedeckung nach [64]. Die Begasungsachse wurde so normiert, daß $\Theta = 0.5$ einer Begasung von 1.67 L entspricht und nicht 1.5 L wie in [64].

geheizt (Abb. 5.5, Heizrate = 1 K/s), steigt die gespiegelte Intensität bei $T_S = 35$ K an und fällt danach aufgrund des Debye-Waller-Effekts. Bei $T_S = 50$ K liegen dann bei beiden Begasungen jeweils dieselbe gespiegelte He-Intensität und dieselbe Überstruktur vor, wie nach entsprechenden Begasungen bei $T_S = 50$ K (siehe dazu Abschnitt 5.3). Dabei liegt die Temperatur, bei der das zusätzliche CO desorbiert, genau zwischen der Desorptionstemperatur des auf Pt(111) physisorbierten CO (40 K) und des auf Pt(111) in der zweiten Lage adsorbierten CO (30 K) [71].

Da sowohl eine Adsorption in der zweiten Lage wie auch eine zusätzlicher Adsorption auf dem Substrat zum Fallen der gespiegelten Heliumintensität führen können, kann nicht abschließend geklärt werden, ob sich bei $T_S < 35$ K eine zweite CO-Lage bildet. Um diese Frage zu beantworten, müßten Untersuchungen mittels Thermo-Desorptions-, Infrarot-Adsorptions- oder Photoelektronen-Spektroskopie durchgeführt werden.

Fläche	s_0	Literatur
Cu(110)	0.85	diese Arbeit
Cu(332)	≈ 1	[73]
Cu(111)	≈ 1	[74]
Ni(110)	0.9	[39]
Ni(111)	0.85	[39]
Pd(111)	1	[39]
Pt(111)	1	[71]

Tabelle 5.1 Der Haftkoeffizient von CO auf verschiedenen Metalloberflächen.

5.2.1 Der Haftkoeffizient von CO auf Cu(110)

Nach Harendt et al. [64] ist der effektive Haftkoeffizient von CO auf Cu(110) bis zu $\Theta = 0.6$ bedeckungsunabhängig (Abb. 5.6). Daher kann der Zusammenhang zwischen Begasung und Bedeckung nach $\Theta(\text{Beg}) = \tilde{s} \cdot \text{Beg}$ angesetzt werden. Wie die Strukturuntersuchungen zeigen (vgl. Abschnitt 5.3), liegt am Reflektivitätsmaximum (siehe Abb. 5.3 (b), 50 K) eine (2×1) -Struktur vor, die nach einer Begasung von 1.67 L am besten ausgeprägt ist (weil CO auf Cu(110) bei $T_S < 35$ K noch nicht Mobil ist, ist das Maximum der bei 27 K aufgenommenen Kurve in Abb. 5.3 (b) etwas verschoben). Da der generelle Verlauf der Adsorptionskurven im untersuchten Temperaturbereich nicht von der Temperatur abhängt, ist der Haftkoeffizient ebenfalls im wesentlichen nicht temperaturabhängig. Der (2×1) -Struktur wird in der Literatur eine Bedeckung von $\Theta = 0.5$ zugeordnet [64, 72], so daß sich nach Gleichung 3.4 ein mittlerer Haftkoeffizient von $\tilde{s} = 0.85$ ergibt. Dieser Wert ist deutlich größer als der in [64] mit $\tilde{s} = 0.46$ angegebene. Der Wert von $\tilde{s} = 0.46$ in [64] ist auch deshalb verwunderlich, weil die Autoren beobachten, daß die (2×1) Struktur ($\Theta = 0.5$) nach einer Begasung von 1.5 L am besten entwickelt ist, was wiederum mit dem hier gemessenen Wert gut übereinstimmt. Aus dem Begasungswert 1.5 L ergibt sich dann ein Haftkoeffizient $\tilde{s} = 0.94$, was in guter Übereinstimmung mit $\tilde{s} = 0.85$ ist. Aus diesem Grunde könnte es sein, daß in [64] lediglich ein Rechenfehler vorliegt. In [75] wird die am besten ausgeprägte (2×1) -Struktur bereits nach einer Begasung von 1.25 L beobachtet ($\tilde{s} = 1.136$), was die Autoren [75] auf die spezielle Geometrie der verwendeten

Apparatur zurückführen. Auch im Vergleich mit anderen CO/Metall-Systemen erscheint $\tilde{s} = 0.46$ als sehr niedrig, da CO auf Metallen im allgemeinen einen Haftkoeffizienten von annähernd eins hat (siehe dazu Tabelle 5.1). Bis auf CO/Ni ist bei allen in der Tabelle angegebenen Systemen der Haftkoeffizient —zumindest bei kleinen Bedeckungen— nicht von der Bedeckung abhängig. Dabei bedeutet ein konstanter Haftkoeffizient, daß die CO-Moleküle auch dann auf dem Substrat adsorbieren, wenn sie auf schon bedeckte Stellen treffen. Da CO auf Cu(110) keine kompakten Inseln bildet, ist dies offensichtlich möglich, indem die Moleküle bereits am Ort des Auftreffens in die erste Lage eingebaut werden können.

5.2.2 Desorption des CO von Cu(110)

Abbildung 5.7 zeigt die gespiegelte Heliumintensität $I(0,0)$ als Funktion der Proben temperatur. Erwärmt man eine Probe (Heizrate 1 K/s), die bei $T_S = 50$ K mit ca. 1.7 L CO vorbelegt und danach für einige Minuten auf 160 K angelassen wurde, so nimmt die gespiegelte He-Intensität kontinuierlich mit der Temperatur ab. Da der Intensitätsverlauf in logarithmischer Darstellung bis zu $T_S \approx 170$ K näherungsweise einer Geraden entspricht, kann davon ausgegangen werden, daß die Intensitätsabnahme in diesem Bereich im wesentlichen durch den Debye-Waller-Effekt nach $I(T)/I_0 \propto \exp 2W$ fällt [67]. Eine direkt nach der Adsorption von 1.7 L (ohne Anlassen) geheizte Probe zeigt beim Erwärmen ein komplexeres Verhalten, da während des Erwärmens noch Umordnungen der Schicht stattfinden, die zu einem relativen Anstieg der Reflektivität führen und in Abschnitt 5.3.3 näher beschrieben werden. Oberhalb von 160 K ist das Verhalten beider Proben identisch: bei beiden Proben fällt die gespiegelte Intensität zwischen 170 und 180 K rasant ab, und bei weiterem Erwärmen über 180 K desorbiert das CO und die Heliumintensität steigt wieder. Nach erneutem Kühlen der Proben auf 50 K erreicht die gespiegelte Intensität wieder den Ausgangswert vor der Begasung. Das Maximum der Intensitätsänderung liegt bei $T_S = (195 \pm 3)$ K, wobei keine Abhängigkeit von der Bedeckung oder Begasung festgestellt werden konnte. Es ist nicht genau bekannt, wie von der Heliumintensität auf die Desorptionsrate geschlossen werden kann, da die Heliumstreuung nicht nur auf die Anzahl adsorbierter Teilchen empfindlich ist, sondern auch auf deren Verteilung auf der Ober-

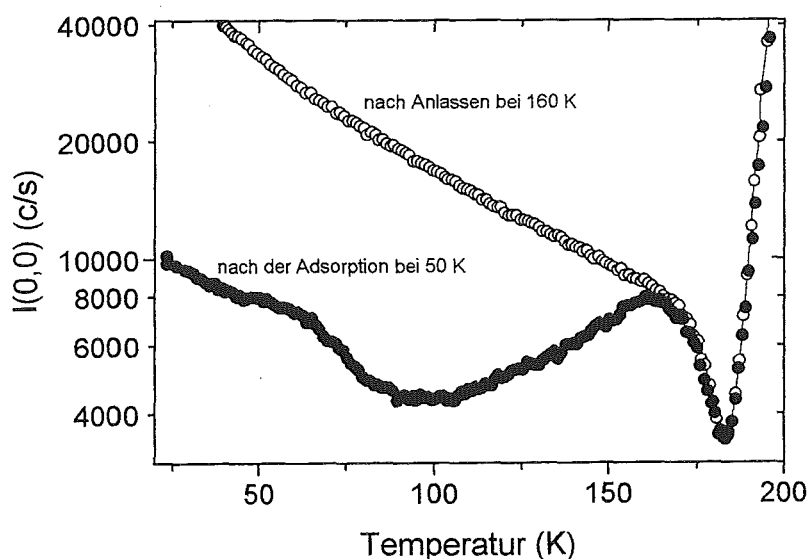


Abb. 5.7 Gespiegelte Heliumintensität als Funktion der Proben­temperatur nach der Adsorption einer unkomprimierten Monolage CO (ca. 1.7 L) bei $T_S = 50$ K. Die Kurve mit den offenen Symbolen wurde aufgenommen, nachdem die Probe nach der Begasung für ca. 3 Min bei 160 K angelassen wurde. Die Heizrate betrug 1 K/s. Nach der Desorption des CO erreicht die Probe nach erneutem Kühlen bei $T_S = 50$ K wieder die gleiche Reflektivität wie vor der Adsorption.

fläche. Ein Vergleich mit dem in [52] und [64] bestimmten Maximum der Desorptionsrate, das mit steigender Bedeckung von $T_S = 220$ auf 200 K sinkt, ist daher nur bedingt möglich.

5.3 Strukturen von CO auf Cu(110)

Im Gegensatz zur Adsorption von CO auf anderen Cu-Flächen oder der verwandten Ni(110)-Oberfläche gibt es nur relativ wenige Untersuchungen der Strukturen von Kohlenmonoxid auf Cu(110). Mittels LEED-Untersuchungen bei $T_S = 80$ K [72] bzw. 110 K [64] wurde festgestellt, daß sich bei Begasungen über 0.7 L eine (2×1) -Überstruktur ausbildet, die nach einer Begasung von 1.5 L am besten ausgeprägt ist und der eine Bedeckung von

$\Theta_{\text{CO}} = 0.5$ zugeordnet wird. Begasung der Fläche bei $T_S = 110 \text{ K}$ erzeugt ein LEED-Bild mit Streifen entlang $\overline{\Gamma\Gamma}$ -Richtung beobachtet. Durch Anlassen der Probe auf 170 K kann die Struktur geordnet werden, so daß bei $T_S = 110 \text{ K}$ ein scharfes (2×1) -LEED Bild beobachtet wird. Während des Anlassens auf $T_S = 170 \text{ K}$ kann die (2×1) -Struktur *nicht* beobachtet werden. Bei Begasungen über 1.7 L bildet sich eine komplexe Überstruktur, die in [72] als $c(1.33 \times 2)$ Struktur mit einer Sättigungsbedeckung von $\Theta_{\text{CO}} = 0.77$, in [64] als $c(1.25 \times 2)$ -Struktur mit einer Sättigungsbedeckung von $\Theta_{\text{CO}} = 0.8$ charakterisiert wird. Diese Struktur wird durch eine Kompression der (2×1) -Struktur entlang $[1\overline{1}0]$ erklärt und kann ebenfalls durch Anlassen auf $T_S = 170 \text{ K}$ geordnet werden, wobei sie bei $T_S = 170 \text{ K}$ nicht beobachtet werden kann.

5.3.1 Beugung niederenergetischer Elektronen

In eigenen Untersuchungen wurde im LEED nach einer Begasung von 1.67 L bei 50 K (genau das Max. in Abbildung 5.3) und anschließendem Anlassen der Probe auf 160 K bei $T_S = 50 \text{ K}$ ein scharfes (2×1) Bild beobachtet, welches durch den Elektronenbeschuß ($E = 140 \text{ eV}$) innerhalb ca. einer Minute verschwand. Ein ähnliches Verhalten wird auch in [75] berichtet und einer durch den Elektronenstrahl induzierten Unordnung zugeschrieben, da der Beschuß mit niederenergetischen Elektronen weder zur Desorption noch zur Dissoziation des CO führt. Erst durch Beschuß mit höherenergetischen Elektronen (z.B. $E = 2400 \text{ eV}$) lassen sich die CO-Moleküle desorbieren und dissoziieren [75]. Bei 77 K konnte die $c(1.25 \times 2)$ -Phase nach einer Begasung von 3.5 L in einer CO-Atmosphäre (ohne Abpumpen des Gases, $P_{\text{CO}} = 1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$) für einige Minuten beobachtet werden. Nach dem Abpumpen der CO-Atmosphäre verschwanden die Reflexe innerhalb ca. einer Minute, und es zeigte sich dann ein (2×1) -Bild, das ebenfalls nach ca. einer Minute verschwand. Erneutes Begasen erzeugte dann wieder die $c(1.25 \times 2)$ -Phase, die (2×1) -Reflexe konnte nicht erneut beobachtet werden.

Offensichtlich erzeugen die niederenergetischen Elektronen eine Unordnung, so daß die Filme nicht über längere Zeit mittels LEED beobachtet werden können. Da die photographische Aufnahme eines LEED-Bildes eine Belichtungszeit von ca. einer Minute benötigt, änderten sich die Strukturen während der Aufnahmen. Nach den Aufnahmen waren nor-

malerweise nur noch die Substratreflexe erkennbar. Dies ist sicher mit ein Grund, warum nur in der Arbeit von Horn [72] LEED-Bilder veröffentlicht sind, während alle anderen Autoren lediglich berichten, schwache und unscharfe LEED-Reflexe beobachtet zu haben [76, 77] bzw. Skizzen der LEED-Bilder zeigen [64].

5.3.2 CO-Überstrukturen bei 50 K

Diese bei der Beugung niederenergetischer Elektronen auftretenden Probleme werden bei der Streuung thermischer Heliumatome vermieden, da diese zerstörungsfrei ist. Aus der Form der CO-Begasungskurven zeichnet sich ab, daß sich in den drei Begasungsbereichen bis zum ersten Minimum der Reflektivität, im Bereich des Reflektivitätsmaximums und nach dem Maximum unterschiedliche Strukturen ausbilden. Dies wird durch die Heliumbeugungsmessungen in Abb. 5.8 bestätigt. Um zu verdeutlichen, bei welcher Begasung die verschiedenen Strukturen auftreten, wurden Begasungskurven der jeweils charakteristischen Überstrukturreflexe und des gespiegelten Strahles bei $T_S = 50$ K gemessen und in Abbildung 5.9 dargestellt.

Wie aus Abbildung 5.8 (a) und (b) ersichtlich, liegt bei $T_S = 50$ K im Begasungsbereich ab ca. 0.8 L bis etwa zum Minimum der Reflektivität (1.2 L) eine (3×1) -Struktur mit intensitätsschwachen, breiten drittelzahligen Reflexen vor. Wie man aus Abb. 5.9 entnimmt, liegt das Maximum des $(1/3, 0)$ Reflexes bei 1.1 L, also kurz vor dem Minimum der Reflektivität. Bei einem Haftkoeffizienten von $\tilde{s} = 0.85$ (vgl. Abs. 5.2.1) entspricht dies einer Bedeckung von $\Theta_{\text{CO}} = 0.33$.

Bei Begasungen ($T_S = 50$ K) über 1.1 L „laufen“ beide drittelzahligen Reflexe in Richtung der halbzahligen Position und es bildet sich gleichzeitig ein $(\frac{1}{2}, 0)$ -Reflex (Abb. 5.8 (c) und 5.9). Nach einer Begasung von ca. 1.6 L (also im Maximum der Reflektivität) bildet sich ein scharfer $(\frac{1}{2}, 0)$ -Reflex (Abb. 5.8 (d)), der allerdings nicht von einer (2×1) -Struktur sondern, wie unten gezeigt, von einer $c(4 \times 3)$ -Struktur stammt (Abb. 5.10). Aufgrund der geringen Breite des Reflexes muß die Struktur gut geordnet sein. Wie aus Abbildung 5.9 ersichtlich, entsteht der $(\frac{3}{4}, \frac{1}{3})$ -Reflex der $c(4 \times 3)$ -Struktur (Abb. 5.10) bei derselben Begasung wie der $(\frac{1}{2}, 0)$ -Reflex, so daß sicher ausgeschlossen werden kann, daß der $(\frac{1}{2}, 0)$ -

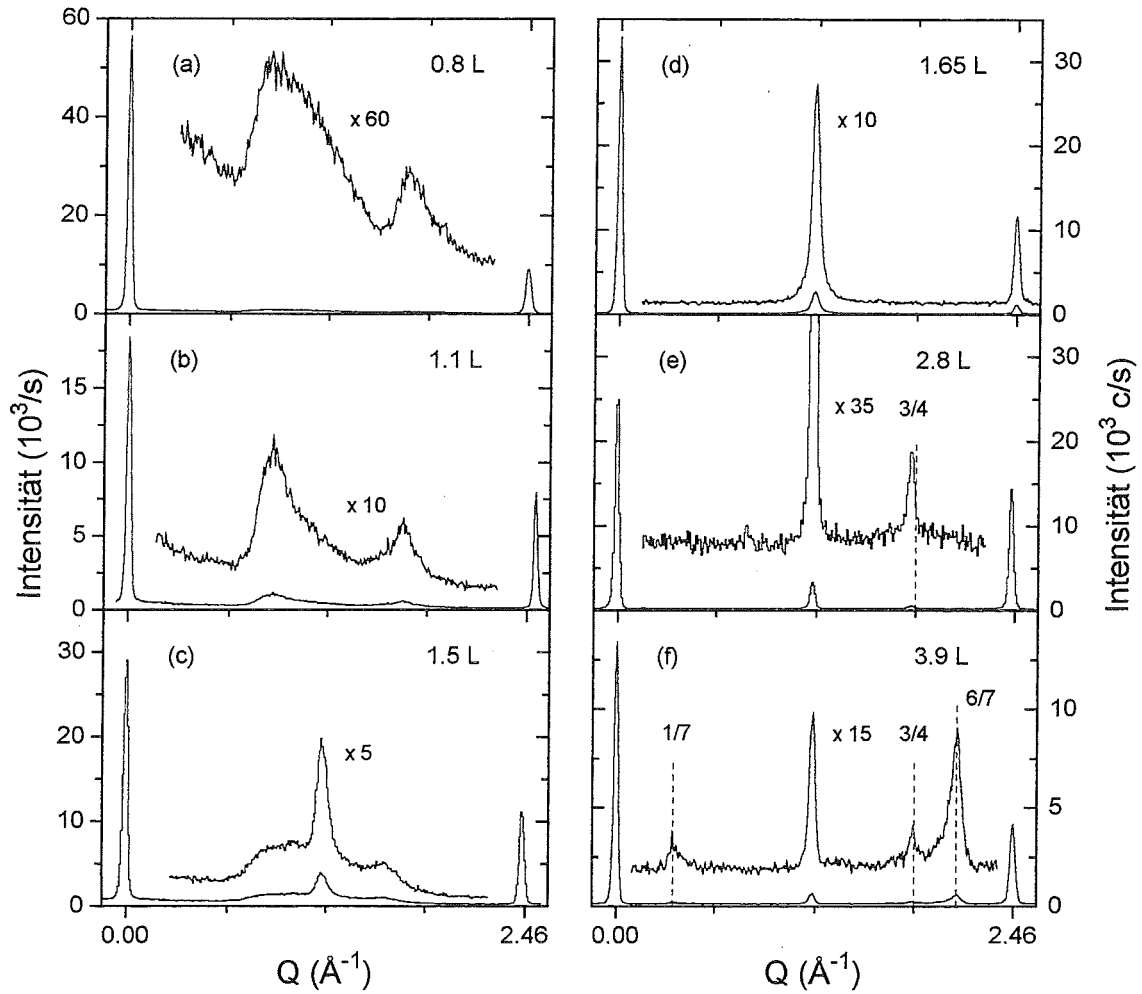


Abb. 5.8 Heliumbeugungsspektren gemessen entlang der $\overline{\Gamma X}$ -Richtung bei $T_S = 50 \text{ K}$ für verschiedene CO-Begasungen. Die Adsorption erfolgte ebenfalls bei $T_S = 50 \text{ K}$.

Reflex durch eine (2×1) -Struktur hervorgerufen wird. Da der Haftkoeffizient nicht von der Temperatur abhängt (vgl. Abs. 5.2.1), entspricht eine Begasung von 1.6 L einer Bedeckung von $\Theta \approx 0.5$.

Wird über das Maximum der Reflektivität hinaus CO angeboten, wird der $(\frac{1}{2}, 0)$ -Reflex wieder schwächer (Abb. 5.9). Sowohl der $(\frac{1}{2}, 0)$ - als auch der $(\frac{3}{4}, \frac{1}{3})$ -Reflex werden entlang $\overline{\Gamma Y}$ stark verbreitert, so daß die Ausläufer des $(\frac{3}{4}, \frac{1}{3})$ -Reflexes sogar noch in den Beugungsspektren entlang $\overline{\Gamma X}$ beobachtet werden können (Abb. 5.8 (e)). In Abbildung 5.10

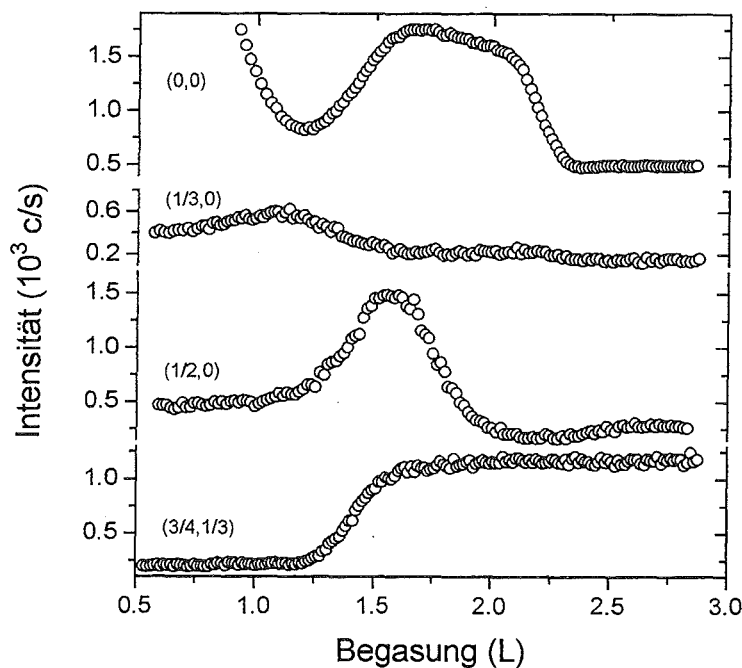


Abb. 5.9 Die Intensität des gespiegelten Strahles (Reflektivität) und der Überstrukturreflexe als Funktion der Begasung bei $T_S = 50$ K.

sind die Ausläufer dieser verbreiterten Reflexe als kleine Kreise eingezeichnet. Die zusätzlich in die Schicht eingebauten Moleküle verursachen offensichtlich eine Unordnung der $c(4 \times 3)$ -Struktur entlang der $[001]$ -Richtung, wobei die vierfache Periodizität entlang der dichtgepackten Reihen des Cu(110) aber im wesentlichen erhalten bleibt.

Wird die Bedeckung noch weiter erhöht, bilden sich zusätzlich streifenartig entlang $\overline{\Gamma Y}$ verbreiterte Reflexe an den Positionen $Q_X = \frac{1}{7}$ und $\frac{6}{7}$ (Abb. 5.8 (f) und 5.10), während der Ausläufer auf der $\frac{3}{4}$ -Position an Intensität verliert. Je nach „Tagesform“ der Probe bleiben schließlich nur die $\frac{n}{7}$ -Reflexe und ein kleiner halbzahliger Reflex übrig.

5.3.3 CO-Phasen bei $T_S > 50$ K

Die bei $T_S = 50$ K erzeugte (3×1) -Phase kann auf bis zu 110 K angelassen werden, ohne *irreversibel* verändert zu werden. Spektren, die während des Anlassens bei $T_S \geq 60$ K aufgenommen werden, zeigen zwar nur die Substratreflexe, aber nach dem Abkühlen auf

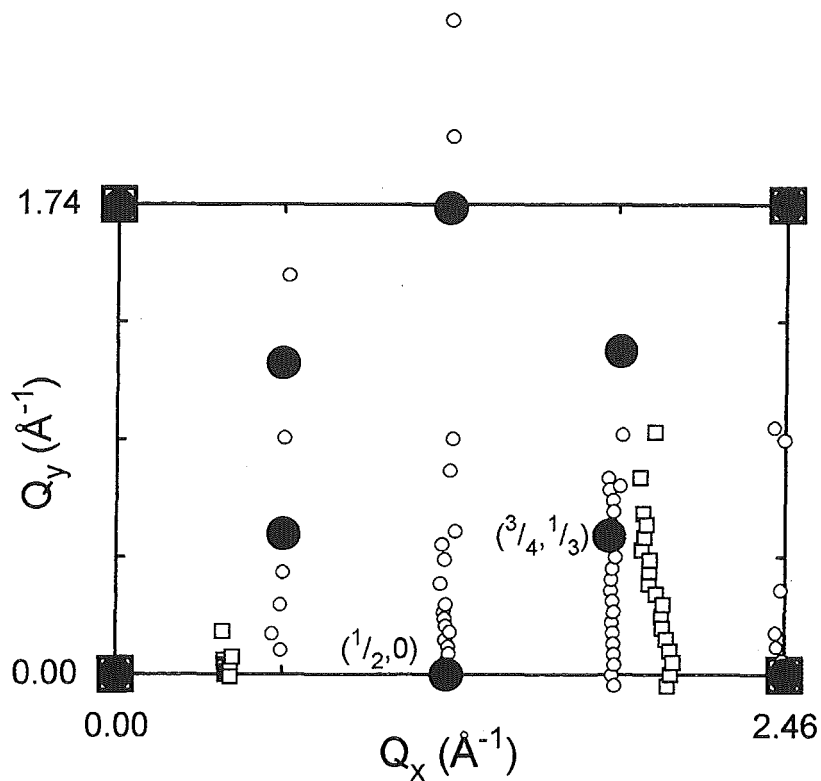


Abb. 5.10 Übersicht der gemessenen Beugungsreflexe, gemessen bei $T_S = 25$ K, nach einer Begasung von 5 L bei $T_S = 50$ K. Wie in Abb. 4.8 wurden die Positionen aus mehreren Polarprofilen entnommen, wobei zwischen den einzelnen Spektren der Azimut jeweils um 1.2° verändert wurde. Das Rechteck markiert die Cu(110)-Einheitszelle mit den Substratreflexen (große Quadrate). An den durch große Kreise markierten Stellen im reziproken Raum treten scharfe, intensitätsstarke Reflexe auf, die zum Teil sehr weitreichenden Ausläufer entlang $\overline{\Gamma\Gamma}$ haben (kleine Kreise). Die „Streifen“ entlang $\overline{\Gamma\Gamma}$ an den Stellen $Q_x = 1/7$ und $6/7$ sind durch kleine Quadrate gekennzeichnet.

$T_S < 60$ K wird dann wieder die (3×1) -Struktur beobachtet. Nach Anlassen der bei $T_S = 50$ K erzeugten (3×1) -Phase auf ca. 110 K wird dagegen bei $T_S < 60$ K —selbst nach längerem Warten— keine Überstruktur mehr gemessen. Erst nach mehrminütigem Anlassen dieser „Tieftemperatur“- (3×1) -Phase bei $T_S = 160$ K sind nach erneutem Kühlen auf $T_S < 60$ K intensitätsstarke, drittelzahlige Reflexe zu beobachten (Abb. 5.11). Diese auf eine wesentlich besser geordnete Struktur hindeutenden Reflexe erscheinen aber ebenfalls nur bei $T_S < 60$ K (Abb. 5.11).

Ähnlich wie die „Tieftemperatur“- (3×1) -Phase, sind auch die bei $T_S = 50$ K erzeugten

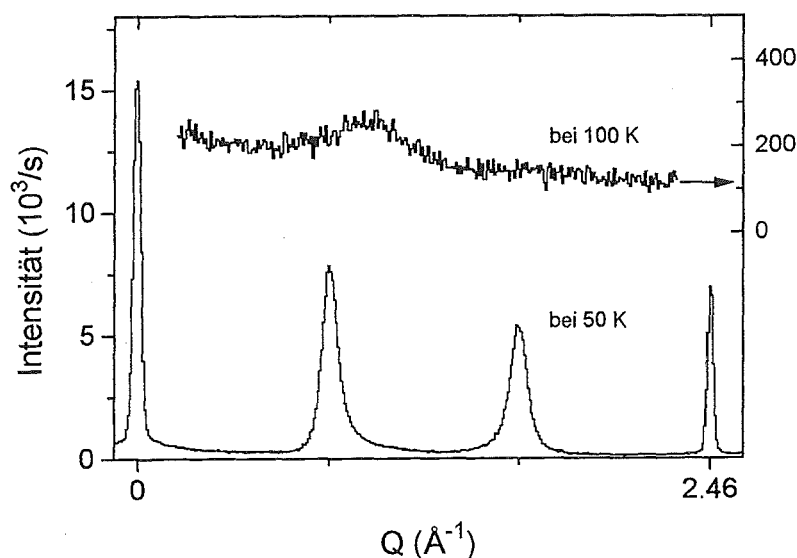


Abb. 5.11 Die bei $T_S = 50$ K erzeugte (3×1) -Struktur (1.1 L CO) gemessen bei $T_S = 100$ K und bei $T_S = 50$ K nach fünf Minuten Heizen auf 160 K ($\overline{\Gamma X}$).

Phasen mit höherer Bedeckung nur bei $T_S < 60$ K beobachtbar. Abbildung 5.12 (a) zeigt das Beugungsspektrum (entlang $\overline{\Gamma X}$) einer bei $T_S = 50$ K erzeugten $c(4 \times 3)$ -Phase. Ein irreversibles Unordnen der $c(4 \times 3)$ -Phase tritt bereits bei Anlassen auf ca. 80 K auf (Abb. 5.12 (b) und (c)). Die Phase mit den Streifen auf den $\frac{n}{7}$ -Positionen geht bei Erwärmen auf ca. 70 K irreversibel in die $c(4 \times 3)$ -Phase über, kann jedoch durch zusätzliche CO-Adsorption bei 50 K wieder erzeugt werden. Wird die $c(4 \times 3)$ -Phase für einige Minuten bei $T_S = 160$ K getempert, liegt nach dem Abkühlen auf unter ca. 110 K eine sehr gut geordnete (echte) (2×1) -Struktur vor (Abb. 5.12 (d) und (e)). Bei dieser Struktur handelt es sich um die in der Literatur beobachtete (2×1) -Struktur. Die in Abbildung 5.7 gezeigte Reflektivitätszunahme im Temperaturbereich zwischen 100 und 160 K beim Heizen der ungetemperten Phase ist offenbar mit dem Übergang von der (ungeordneten) $c(4 \times 3)$ -Phase in die (2×1) -Phase verbunden.

Bei $T_S = 170$ K desorbiert dann schon CO, so daß sich aus der (2×1) -Phase, je nach Dauer des Heizens, die „getemperte“ (3×1) -Phase entwickelt (Abb. 5.12 (f)). Heizt man nicht lang genug, entsteht eine Mischphase, die aus (2×1) und (3×1) geordneten Bereichen besteht; heizt man zu lang, erhält man nur sehr kleine drittelzahlige Reflexe, manchmal auch winzige Reflexe auf $n/4$ -Positionen.

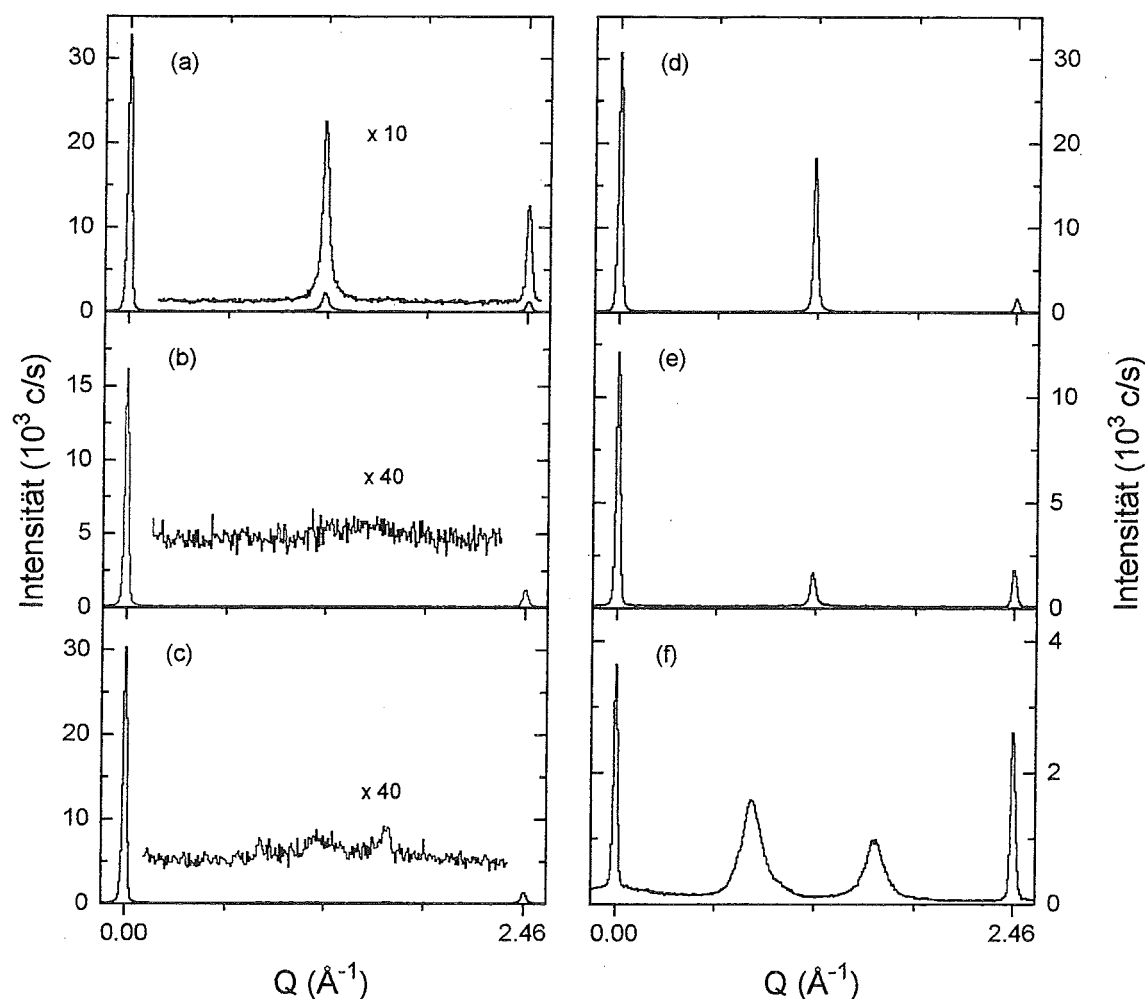


Abb. 5.12 Beugungsspektren ($\overline{\Gamma X}$) nach Begasung von 1.7 L bei $T_S = 50 \text{ K}$. Gemessen bei $T_S = 50 \text{ K}$ sofort nach der Begasung (a), während des Anlassens bei $T_S = 100 \text{ K}$ (b) und nach erneutem Kühlen bei $T_S = 50 \text{ K}$ (c). Vor der Aufnahme des Spektrums (d) bei $T_S = 50 \text{ K}$ wurde die Probe für acht Minuten bei 160 K getempert. Spektrum (e) zeigt eine für acht Minuten bei 160 K getemperte Probe bei $T_S = 100 \text{ K}$. Spektrum (f) zeigt die schon acht Minuten getemperte Probe aus (d) bei $T_S = 50 \text{ K}$, nachdem sie für weitere 24 Minuten bei 160 K und zusätzlich 5 Minuten bei 170 K getempert wurde.

Sowohl die „getemperte“ (3×1) - als auch die (2×1) -Phase können alternativ auch durch Adsorption bei $T_S > 110$ K erzeugt werden. Nach dem Abkühlen auf unter 60 K werden dann die jeweils charakteristischen Beugungsreflexe gemessen, wobei die Ordnung der Strukturen (insbesondere die der (3×1) -Struktur) durch Anlassen auf 160 K noch verbessert werden kann. Nach diesem Rezept wurden auch die Strukturen in [64] präpariert, so daß die auf diese Weise hier erzeugten Strukturen direkt mit den bekannten verglichen werden können.

In Abbildung 5.13 (a) sind die Intensitäten der jeweiligen Überstrukturreflexe und des gespiegelten He-Strahls als Funktion der CO-Begasung aufgetragen. Dabei erfolgte die Adsorption des CO bei $T_S = 110$ K; nach der Begasung wurde die Probe für vier Minuten auf 160 K angelassen, und es wurde bei $T_S = 50$ ein Heliumbeugungsspektrum aufgenommen. Nach diesem Zyklus wurde etwas CO bei 110 K dazu begast, erneut angelassen usw..

Ein Vergleich von Abb. 5.9 mit Abb. 5.13 zeigt, daß Begasen bei $T_S = 110$ K und anschließendes Heizen der Probe zu einer ähnlichen Abfolge der Strukturen führt, wie eine Begasung bei 50 K ohne Anlassen. Dabei sind die nach Anlassen erhaltenen Strukturen im allgemeinen besser geordnet. Ähnlich wie nach Adsorption bei $T_S = 50$ K bildet sich auch bei den „getemperten“ Strukturen nach 1.1 L (kurz vor dem Minimum der Reflektivität bei 1.2 L) eine (3×1) -Struktur, die -im Gegensatz zur Begasung bei tiefer Temperatur- mit steigender Begasung in eine wohlgeordnete (2×1) -Struktur am Reflektivitätsmaximum übergeht. Die Intensität des $(\frac{1}{2}, 0)$ -Reflexes erreicht ihren maximalen Wert nach einer Begasung von 1.67 L, so daß dieser Begasung die Bedeckung $\Theta = 0.5$ zugeordnet wird. Im Gegensatz zu den bei $T_S = 50$ K erzeugten Strukturen findet bei den „getemperten“ Strukturen beim Erwärmen (solange die Desorption vernachlässigt werden kann) ein reversibler Ordnungs- Unordnungsübergang statt, der in Abschnitt 5.3.5 eingehend studiert wird.

Nach weiterer Begasung fällt die Intensität des $(\frac{1}{2}, 0)$ -Reflexes wieder Abb. 5.13 (b). Der in [72] und [64] sowie den eigenen LEED-Untersuchungen gefundene Übergang der (2×1) -Struktur in eine $c(1.25 \times 2)$ -Struktur bei höheren Begasungen konnte mit Heliumbeugung nicht nachgewiesen werden. Da alle früheren Untersuchungen von CO/Cu(110) bei

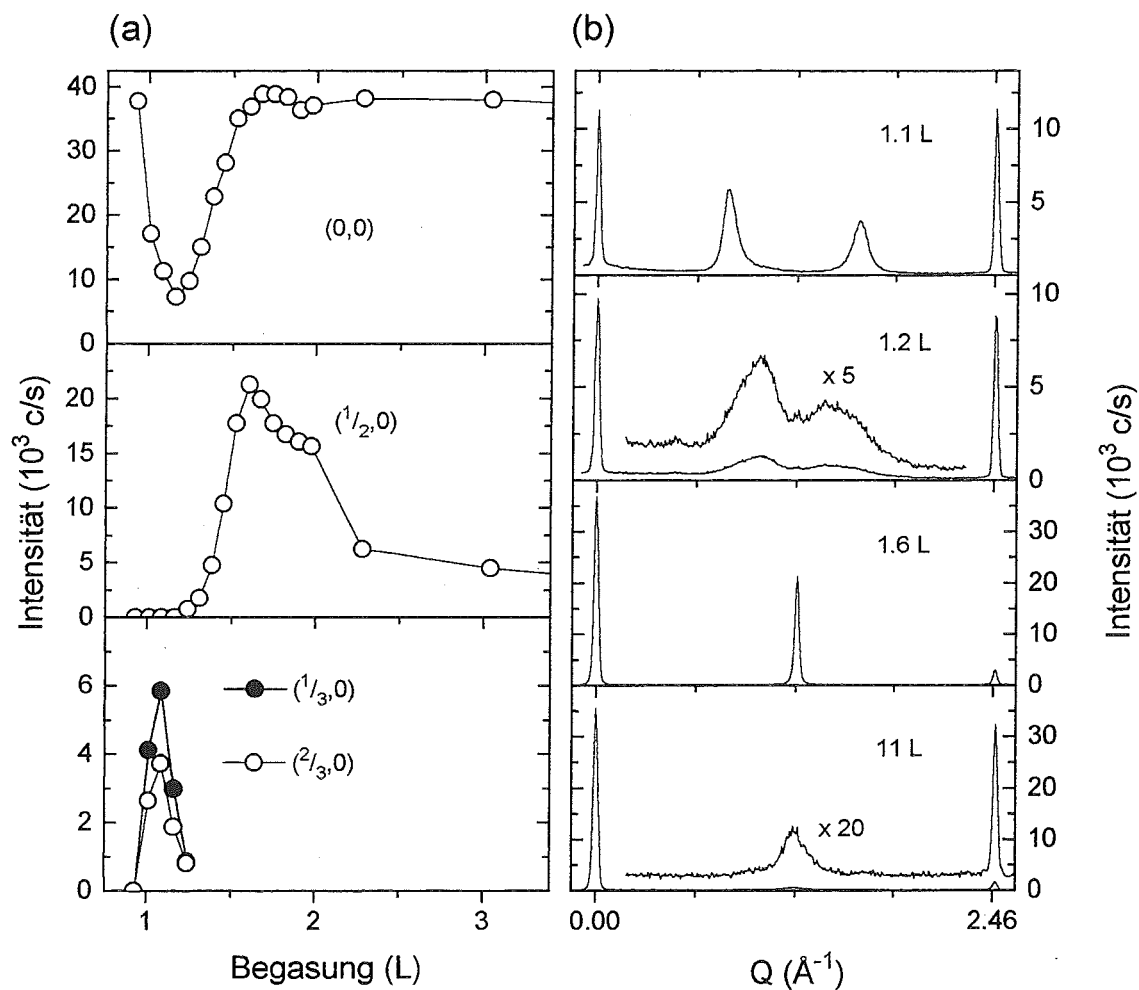


Abb. 5.13 Die Intensität des gespiegelten Strahls und der Überstrukturreflexe als Funktion der Begasung. Nach jedem Begasungsschritt bei $T_S = 110$ K wurde die Probe für 4 Minuten bei $T_S = 160$ K getempert und zur Messung auf $T_S = 50$ K gekühlt (a). In (b) sind einige der dabei aufgenommenen Beugungsspektren entlang $\bar{1}X$ gezeigt.

$T_S \geq 77$ K durchgeführt, und die Proben meist auf 150 - 170 K angelassen wurden, ist verständlich, daß weder die (3×1) - noch die $c(4 \times 3)$ -Struktur bisher beobachtet wurden.

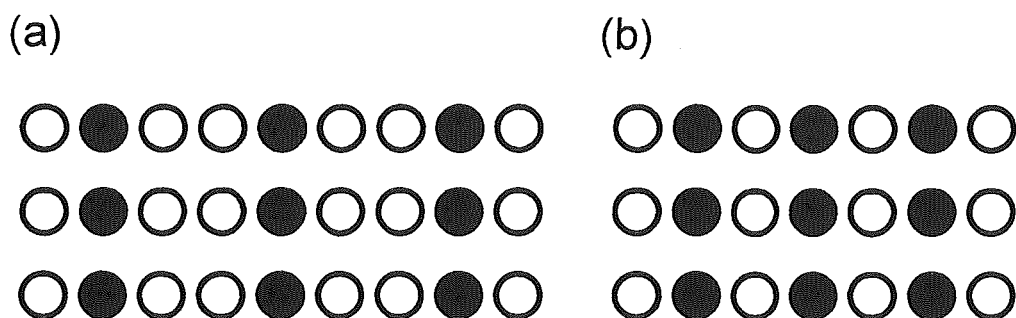


Abb. 5.14 Strukturmodelle der (3×1) (a) und der (2×1) -Struktur (b).

5.3.4 Strukturmodelle von CO auf Cu(110)

Aufgrund der experimentellen Ergebnisse bei hohen bzw. tiefen Temperaturen stellt sich die Frage, ob die Tieftemperatur- und die durch Anlassen erzeugten Phasen prinzipiell gleich sind und sich nur durch ihre langreichweitige Ordnung unterscheiden, oder ob zum Beispiel, abhängig von der Temperatur, unterschiedliche Bindungsplätze besetzt werden. Als Ausgangspunkt dienen dabei die Phasen bei $T_S > 100$ K, da für diese aus verschiedenen, unabhängigen Messungen bekannt ist, daß das CO-Molekül $1.87 \text{ \AA}$ über einem Kupferatom der dichtgepackten Reihen gebunden ist [78, 79], wobei es senkrecht auf dem Kohlenstoffatom steht [80, 81]. In [75] wurde zwar diskutiert, ob das CO bei $T_S = 80$ K auch über einem langen Brückenplatz zwischen zwei benachbarten dichtgepackten Reihen gebunden sein könnte, was aber in [78] zumindest für $T_S = 120$ K ausgeschlossen werden konnte.

Wegen der bekannten lokalen Struktur bei $T_S = 120$ K ergibt sich daher zwangsläufig das in Abb. 5.14 (b) gezeigte Modell der (2×1) -Phase, bei der über jedem zweiten Cu-Atom innerhalb einer dichtgepackten Reihe ein CO-Molekül adsorbiert ist. Dieser Struktur entspricht eine Sättigungsbedeckung von $\Theta = 0.5$. Dieses Strukturmodell wurde bereits 1977 von Horn et al. [72] vorgeschlagen. Um eine perfekte (2×1) -Struktur zu erhalten, müssen benachbarte Kupferreihen so besetzt sein, daß die Moleküle auch entlang [001] zu Reihen geordnet sind. Geht diese „senkrechte“ Korrelation verloren, werden die

Beugungsreflexe entlang $\overline{\Gamma\Gamma}$ breiter, wie dies z.B. in [75] berichtet wird. Analog zur (2×1) -Struktur kann ein Modell für die (3×1) -Struktur mit $\Theta = 1/3$ konstruiert werden, wobei hier über jedem dritten Kupferatom ein Molekül steht (Abb. 5.14 (a)). Mit großer Wahrscheinlichkeit treffen diese Strukturmodelle bei den Phasen zu, die durch Anlassen oder nach Adsorption bei $T_S > 110$ K erzeugt werden.

Im Gegensatz zur (3×1) - oder (2×1) -Struktur läßt sich die $c(4 \times 3)$ -Struktur mit einer Sättigungsbelegung von $\Theta = 0.5$ nicht durch ein Modell beschreiben, bei dem alle Moleküle exakt über Cu-Atomen liegen. Daher ist entweder die Bedeckung der Phase nicht 0.5, oder bei der Adsorption bei 50 K werden andere Bindungsplätze als nur on-top Plätze besetzt. Da sich durch Erwärmen der Probe aus der $c(4 \times 3)$ - die (2×1) -Struktur herstellen läßt, müssen entweder die zusätzlichen Moleküle desorbieren, oder die Moleküle können durch die thermische Anregung irreversibel in einen —zumindest bei diesen Temperaturen bevorzugten— on-top Platz gelangen. Da die Adsorptionskurven bei allen Temperaturen nahezu identisch sind, kann geschlossen werden, daß der Haftkoeffizient nicht von der Temperatur abhängt und daher die Bedeckung der $c(4 \times 3)$ -Struktur nicht größer als $\Theta = 0.5$ ist. Da die Heliumstreuung in diesem Bedeckungsbereich aber kein absolutes Maß für die Bedeckung mehr ist, müßte z.B. mittels Thermodesorptionsspektroskopie geklärt werden, ob bei der Umwandlung in die (2×1) -Struktur Desorption stattfindet oder nicht. Abgesehen von der Bedeckung spricht aber auch die Ordnung der $c(4 \times 3)$ -Struktur und die Mobilität der bei tiefen Temperaturen adsorbierten Moleküle für die Besetzung eines (eventuell zusätzlichen) anderen Bindungszustandes:

- Die bei tiefer Temperatur adsorbierten Moleküle sind schon bei $T_S = 60$ K mobil (Abb. 5.4), während das bei $T_S = 110$ K adsorbierte CO nur eine geringe Mobilität besitzt [52,64].
- Die $c(4 \times 3)$ -Struktur ist schon bei $T_S = 50$ K gut geordnet, wogegen die (2×1) -Struktur zum Ordnen auf 160 K geheizt werden muß.

Dieses Verhalten ist aufgrund der bei höherer Temperatur zur Verfügung stehenden größeren thermischen Energie unverständlich, wenn das CO bei tiefen Temperaturen nicht in einem Potential mit geringerer Korrugationsamplitude (Diffusionsbarriere) ge-

bunden wäre. Wie bei der Adsorption von CO auf Cu(211) [82], Cu(111) und Cu(332) [73], Pd(110) [44] oder Ni(110) [45, 83, 84] könnten die Moleküle neben den endständigen Adsorptionsplätzen auch noch andere Plätze innerhalb der Einheitszelle einnehmen. Unter der Annahme der Besetzung mindestens eines zusätzlichen Adsorptionsplatzes könnte dann ein Strukturmodell der $c(4 \times 3)$ -Struktur mit $\Theta = 0.5$ konstruiert werden. Außerdem wäre ein anderer Bindungszustand eine Erklärung für die höhere Mobilität bei tiefen Temperaturen, wenn die Beweglichkeit des CO in dem bei tiefer Temperatur eingenommen Potential größer ist. Der bei tiefer Temperatur eingenommene Bindungszustand stellt in Bezug auf den bei $T_S > 110$ K eingenommenen Zustand eine Art „Precursor“ dar. Um vom Precursor in den fester gebundenen Zustand zu gelangen, bedarf es einer thermischen Aktivierung, wie in Abbildung 2.2 skizziert. Aufbauend auf diesem Modell werden die geordneten Tieftemperaturphasen beim Erwärmen auf $T_S > 60$ K durch die erhöhte Mobilität des CO zunächst *reversibel* ungeordnet. Führt man den Molekülen durch Temperaturerhöhung auf $T_S > 110$ K genügend Energie zu, um die Aktivierungsbarriere vor dem fester bindenden Zustand zu überwinden, so werden diese stärker gebundenen Zustände *irreversibel* besetzt. Dabei entstehen zunächst ungeordnete Schichten, da die Mobilität in diesem stärker bindenden Zuständen stark reduziert ist. Erst Heizen auf noch höhere Temperaturen führt dann zur Ausbildung langreichweitig geordneter Strukturen.

Da in der verwendeten Apparatur keine Möglichkeit zur Bestimmung der elektronischen Struktur besteht, kann dieses vorgeschlagene Modell nicht endgültig bewiesen werden. Sollten bei tiefen Temperaturen tatsächlich andere Bindungsplätze besetzt werden, so müssten bei der Untersuchung der Tieftemperaturphasen mittels Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie geänderte charakteristische Schwingungsfrequenzen sowie zusätzliche niederenergetische Schwingungsmoden zu beobachten sein [85].

5.3.5 Das Temperaturverhalten der getemperten Strukturen

Wie schon oben erwähnt, findet bei der „getemperten“ (3×1) und der (2×1) -Struktur ein reversibler Ordnungs-Unordnungsübergang statt. Wie Abbildung 5.15 (a) verdeutlicht, verschwinden die drittelzahligen Reflexe der (3×1) -Struktur bei ca. $T_S = 60$ K. Das Verschwinden der Reflexe folgt dabei ohne zeitliche Verzögerung der Temperaturerhöhung

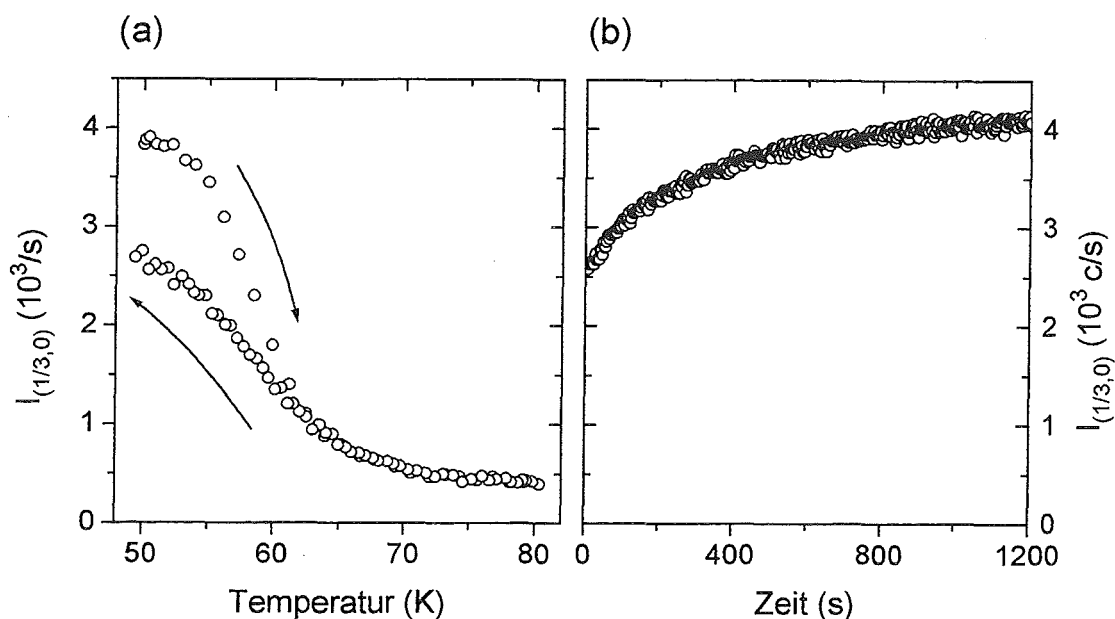


Abb. 5.15 Temperaturabhängigkeit des $(1/3, 0)$ -Reflexes. In (a) wurde mit einer Rate von 1 K/s geheizt und gekühlt. In (b) wurde anschließend nach Erreichen von 50 K die Intensität als Funktion der Zeit aufgetragen, wobei die Wiederherstellung der Ordnung eine deutliche Verzögerung zeigt.

von 1K/s, das Wiederaufsteigen der Intensität beim Abkühlen erfolgt dagegen wesentlich langsamer. Die Anschlußmessung an die in Abb. 5.15 (a) dargestellte Messung nach Wiedererreichen der Ausgangstemperatur zeigt dabei sehr deutlich das langsame Ansteigen der Intensität des $(1/3,0)$ -Reflexes als Funktion der Zeit (Abb. 5.15 (b)). Bei schnellem Kühlen auf ca. 30 K kann die Unordnung sogar eingefroren werden.

Abbildung 5.16 zeigt die Intensität des $(\frac{1}{2}, 0)$ -Reflexes als Funktion der Temperatur. Dabei fällt auf, daß die (2×1) -Struktur thermisch stabiler ist als die (3×1) -Struktur, so daß z.B. auch bei $T_S = 100 \text{ K}$ noch ein kleiner halbzahliger Reflex beobachtet wird (vgl. Abb. 5.12 (e)).

Obwohl die in [70] postulierte langreichweitige anziehende Kraft zwischen den Molekülen nicht ausreicht, um bei kleiner Bedeckung große, wohlgeordnete Inseln zu formen, ist davon auszugehen, daß durch sie die (3×1) -Ordnung in gewisser Weise stabilisiert wird. Da die Wechselwirkung zwischen den CO-Molekülen der (3×1) -Struktur aufgrund der größeren

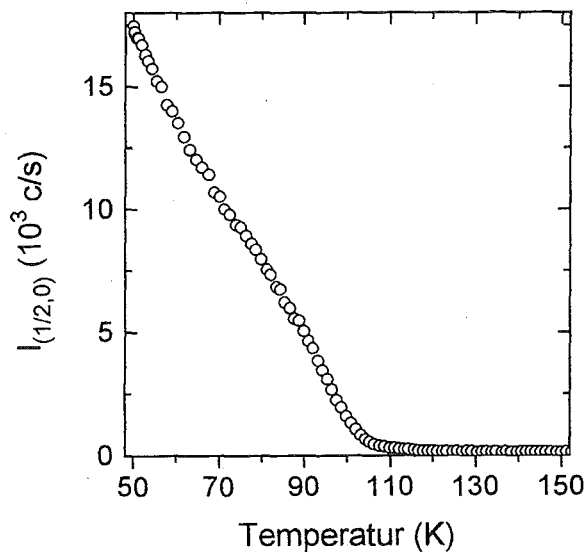


Abb. 5.16 Intensität des $(\frac{1}{2}, 0)$ -Reflexes der getemperten (2×1) -Phase als Funktion der Temperatur.

Abstände wesentlich schwächer ist als die starke, kurzreichweitige, repulsive Wechselwirkung zwischen den Molekülen der (2×1) -Phase, ist die (3×1) -Struktur nicht so gut geordnet und thermisch nicht so stabil wie die (2×1) -Phase.

Da die Intensität des $(1/3, 0)$ -Reflexes nach dem Abkühlen nur sehr langsam ansteigt, kann das Verschwinden des Reflexes nicht einfach mit dem Debye-Waller-Effekt erklärt werden. Offensichtlich findet ein Ordnungs-Unordnungsübergang statt, bei dem einzelne Moleküle aufgrund der Temperaturerhöhung ihre Gitterplätze verlassen. Beim Abkühlen werden sie dann wieder auf das Gitter gezwungen, wobei bei tiefer Temperatur die Mobilität geringer ist, so daß das Ordnen dann kinetisch gehemmt ist. Auch wenn dieser Phasenübergang bei $T_S = 60 \text{ K}$ stattfindet, erscheint es unwahrscheinlich, daß allein die bei $T_S = 60 \text{ K}$ einsetzende Mobilität des schwach gebundenen, bei $T_S < 50 \text{ K}$ adsorbierten CO für die Unordnung verantwortlich ist (vgl. Abschnitt 5.2). Denn wäre die Unordnung lediglich eine Konsequenz der erhöhten Mobilität, müßte bereits Anlassen auf z.B. 80 K (statt wie beobachtet 160 K) zum Ordnen der bei $T_S < 50 \text{ K}$ erzeugten (3×1) -Struktur ausreichen.

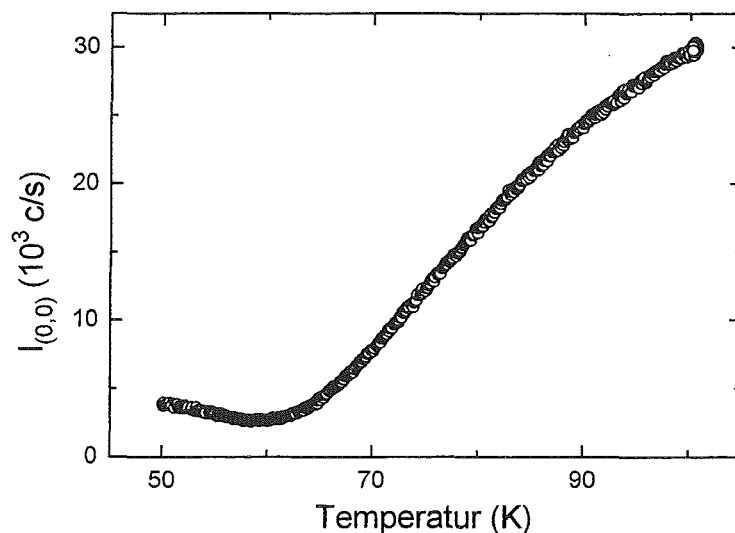


Abb. 5.17 Intensität des gespiegelten Strahls (entlang $\overline{\Gamma Y}$) als Funktion der Temperatur. Die Heizrate betrug 0.1 K/s. Die Oberfläche wurde mit 0.76 L CO begast und für 3 Min. auf 150 K angelassen.

Einen weiteren Hinweis auf die Natur des Übergangs liefert das Temperaturverhalten des gespiegelten Strahles, insbesondere bei Streuung entlang der $\overline{\Gamma Y}$ (Abb. 5.17 und 5.18). Im Unterschied zur normalen Abnahme der Intensität durch den Debye-Waller-Effekt (welches auch hier bei $T_S < 60$ und $T_S > 120$ K beobachtet wird) steigt die Intensität im Bereich zwischen 60 und 100 K um den Faktor zehn an. Bei Streuung entlang $\overline{\Gamma X}$ ist, wenn auch nicht so ausgeprägt, das gleiche Verhalten zu beobachten. Der Verlauf der in Abbildung 5.17 gezeigten Kurve hängt dabei *nicht* von der Heizrate ab. Messungen mit 0.1 bzw. 1 K/s zeigen exakt denselben Verlauf. Auch wenn der Übergang mit Heliumstreuung nicht auf mikroskopischer Skala charakterisiert werden kann, kann dennoch als sicher gelten, daß die Phasen sich jeweils im thermischen Gleichgewicht befinden. Ein Verhalten, wie es bei CO auf Ni(100) beobachtet wurde [86], bei dem reversibel je nach Temperatur unterschiedliche Bindungsplätze besetzt werden, kann hier jedoch ausgeschlossen werden:

Auf Ni(100) ist das Haltepotential in den Brückenplätzen V_b etwas tiefer als das der on-top Plätze (V_t), so daß bei tiefen Temperaturen, wenn die frustrierte Translation² des

²Bei der „frustrierten Translation“ schwingt das gesamte Molekül parallel zur Oberfläche um das

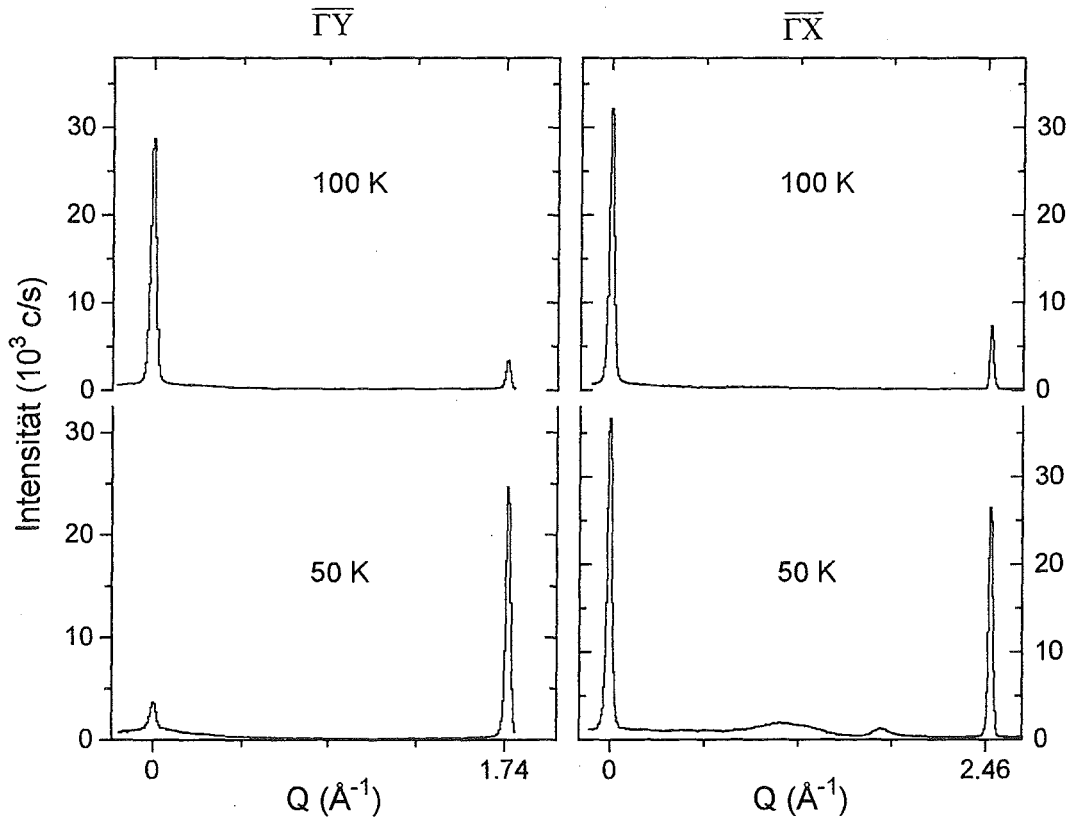


Abb. 5.18 Beugungsprofile entlang $\overline{\Gamma X}$ und $\overline{\Gamma Y}$, jeweils bei $T_S = 100$ und 50 K. Die Oberfläche wurde mit 0.76 L CO begast und für 3 Min. auf 150 K angelassen.

CO nur einen geringen Beitrag zur Entropie leistet, die Brückenplätze besetzt werden. Da aber für die Besetzung der Plätze prinzipiell nicht die minimale Bindungsenergie V , sondern die minimale freie Energie $F = V - TS$ maßgeblich ist, muß, wenn die Schwingungen angeregt werden, deren Entropiebeitrag S berücksichtigt werden. Da die frustrierte Translation auf den on-top Plätzen zweifach entartet ist (vgl. Abb. 5.19), liefert die Schwingung auf den on-top Plätzen (bei angenommener gleicher Schwingungsenergie) den doppelten Beitrag zur Entropie. Das bedeutet, daß bei höheren Temperaturen die freie Energie der on-top Plätze *geringer* ist als die der Brückenplätze. Dies führt dazu, daß mit steigender Temperatur mehr und mehr die on-top Plätze besetzt werden, obwohl deren

Minimum der Korrugation.

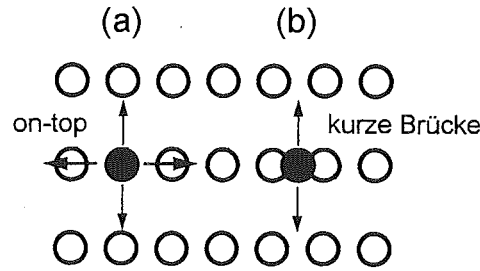


Abb. 5.19 Wie die Aufsicht zeigt, ist auf dem on-top Platz die frustrierte Translationsschwingung des Adsorbats zweifach entartet (a), während sich die beiden Schwingungsmoden auf dem Brückenplatz unterscheiden (b): Auf Metalloberflächen haben die frustrierten Translationsschwingungen auf dem on-top Platz und senkrecht zur kurzen Brücke typischerweise Energien von $\hbar\omega \approx 3 - 5 \text{ meV}$, während die Energie der Schwingung „parallel zur Brücke“ wesentlich (≈ 10 -fach) höher liegt [87].

Bindungsenergie geringer ist als die der Brückenplätze. Nimmt man an, daß bei Cu(110) die Schwingungsenergie der frustrierten Translation sowohl auf on-top als auch senkrecht zum Brückenplatz $\hbar\omega \approx 3.5 \text{ meV}$ beträgt (Abb. 5.20), können die Bedeckungen Θ_t und Θ_b der on-top und Brückenplätze als Funktion der Temperatur T berechnet werden [86]:

$$\frac{\Theta_t(1 - \Theta_b)}{\Theta_b(1 - \Theta_t)} = \frac{\exp((U_b - U_t)/k_B T)}{1 - \exp(-3.5/k_B T)}$$

Da bei 120 K selbst bei einem extrem geringen angenommenen Unterschied der Bindungsenergien von nur $U_b - U_t = 1 \text{ meV}$ noch ca. 30% aller adsorbierten Moleküle auf Brückenplätzen sitzen, muß dieses Modell verworfen werden, da eine derart starke Besetzung von Brückenplätzen im Falle des Cu(110) durch Photoelektronenmessungen [78] sicher ausgeschlossen werden kann.

Offensichtlich werden hier mit steigender Temperatur vermehrt Zwischengitterplätze besetzt und dadurch die *konfigurationelle* Entropie anstatt der *vibronischen* erhöht. Auf-

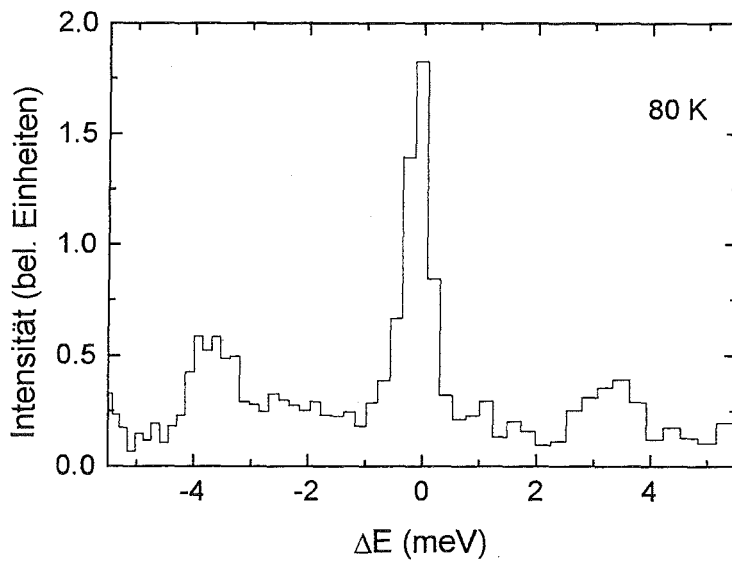


Abb. 5.20 Energiespektrum gestreuter Heliumatome bei $T_S = 80\text{ K}$ entlang $\overline{\Gamma X}$ bei einem Einfallswinkel $\vartheta_i = 60.3^\circ$. Die Fläche wurde mit 0.9 L CO begast und für ca. 3 Min. auf 150 K angelassen. Neben dem diffus elastischen Peak ($\Delta E = 0$) erkennt man die An- bzw. Abregung der frustrierten Translation bei $\Delta E \approx \pm 3.5\text{ meV}$.

grund der stärkeren lateralen Wechselwirkung innerhalb der (2×1) -Phase tritt deren Unordnung im Vergleich zur (3×1) -Phase erst bei höheren Temperaturen auf. Es bleibt jedoch weiterhin ungeklärt, warum schon ab ca. $60 - 100\text{ K}$ die Mobilität zur Unordnung ausreicht, die Strukturen zur Ausbildung einer langreichweitigen Ordnung aber auf 150 K erwärmt werden müssen.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Physisorption von molekularem Stickstoff (N_2) und die Chemisorption von Kohlenmonoxid (CO) auf der Kupfer(110)-Oberfläche mittels Streuung thermischer Heliumatome untersucht. Zusätzlich zu den Experimenten wurde die Struktur der N_2 -Monolage anhand numerischer Rechnungen theoretisch studiert. Dadurch gelang es, ein mikroskopisches Modell der Stickstoffstruktur zu entwickeln.

Bei der Adsorption aus der Gasphase werden die Stickstoffmoleküle auf der Cu(110)-Fläche nicht dissoziiert. Die isostere Wärme eines N_2 -Moleküls in der Monolage beträgt $q_1 = 88 \text{ meV}$, so daß das N_2 nur bei tiefen Temperaturen ($T_S < 29 \text{ K}$) auf der Cu(110)-Oberfläche adsorbiert werden kann. Zwischen den Molekülen herrscht eine schwache attraktive Wechselwirkung, die für Bedeckungen über $\Theta_c \approx 5\%$ einer gesättigten Monolage zum Wachstum von kompakten zweidimensionalen Inseln führt. Aus der Abhängigkeit der kritischen Bedeckung am Punkt der Kondensation von der Oberflächentemperatur wurde eine laterale Wechselwirkungsenergie von $e_l = 5.5 \text{ meV}$ pro Molekül bestimmt, so daß die laterale Wechselwirkung nur sechs Prozent der isosteren Wärme der Monolage ausmacht. Die Bedeckungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten $s(\Theta)$ von N_2 auf Cu(110) kann mit dem modifizierten Kisliuk-Modell nach $s_{eff}(\Theta) = s_{Cu}(1 - \Theta) + s_{N_2}\Theta G(\Theta)$ mit einem Anfangshaftkoeffizienten auf der reinen Cu-Fläche von $s_{Cu} = 0.32$ beschrieben werden. Der Wert des mit der N_2 -Bedeckung steigenden Teils der Haftwahrscheinlichkeit von $s_{N_2} = 1.76$ kann durch eine zusätzliche transiente Mobilität auf dem reinen Kupfer erklärt

werden.

Für Bedeckungen bis zu einer Monolage formen die Stickstoffmoleküle auf Cu(110) eine höher-kommensurable Struktur mit einer $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$ -Einheitszelle. Die Anzahl und die Orientierung der Moleküle konnte aus den experimentellen Daten nicht eindeutig bestimmt werden, wobei eine „Fischgrätstruktur“ allerdings aufgrund der Symmetrie ausgeschlossen ist. Bei $T_S \leq 25$ K bilden sich bei weiterer Adsorption von N_2 komprimierte Phasen, und bei $T_S \leq 22$ K können stabile Multilagen adsorbiert werden. Die Energie der Schwingung senkrecht zum Substrat beträgt in der Monolage $\hbar\omega = 4.2$ meV.

Für die Rechnungen, die in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Girardet durchgeführt wurden, wurden sowohl zwischen den N-Atomen unterschiedlicher N_2 -Moleküle als auch zwischen den N- und Cu-Atomen paarweise Lennard-Jones-Potentiale zugrundegelegt. Mit den durch Kombinationsregeln aus bekannten Potentialen bestimmten Potentialparametern $\epsilon_{N-Cu} = 3.25$ meV und $\sigma_{N-Cu} = 3.753$ Å ergibt sich für ein einzelnes Molekül eine Schwingungsenergie von $\hbar\omega = 5.4$ meV. Für die Monolage ergibt sich eine Bindungsenergie von $V_H = 80.6$ meV pro Molekül, was in anbetracht des einfachen Modells ausgezeichnet mit dem experimentellen Wert $q_1 - e_\ell = 82.5$ meV übereinstimmt. Das berechnete Potential zwischen den adsorbierten Molekülen ist mit $e_\ell = 32.5$ meV pro Molekül allerdings deutlich höher als der gemessene Wert. Dies kann auf die Vernachlässigung von substratvermittelten Dreikörperkräften und repulsiven Dipolwechselwirkungen zurückgeführt werden. Anhand der Rechnungen kann eindeutig gezeigt werden, daß die $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$ -Einheitszelle sieben Moleküle enthält und die Moleküle eine „Wagenradstruktur“ bilden. Bei dieser Struktur ist ein zentrales, senkrecht stehendes Molekül von sechs liegenden „Speichenmolekülen“ umgeben.

Im Gegensatz zu N_2 liegt das CO chemisorbiert auf der Cu(110)-Fläche vor und desorbiert bei $T_S = 195$ K. Aus einem Vergleich der Adsorptionskurven mit einem Gittergasmodell kann geschlossen werden, daß zwischen den CO-Molekülen eine repulsive Wechselwirkung herrscht und CO auf Cu(110) keine kompakten Inseln bildet. Bei $T_S > 110$ K bildet sich nach einer Begasung von 1.1 L eine mäßig geordnete (3×1) -Struktur, die nur bei Temperaturen unter 60 K mit Heliumbeugung beobachtet werden kann. Nach einer Be-

gasung von 1.67 L bei 110 K kann bei Temperaturen unter ca. 100 K eine gut geordnete (2×1) -Struktur beobachtet werden. Durch Anlassen auf 160 K kann die Ordnung dieser Strukturen verbessert werden. Das Verschwinden der Beugungsreflexe beider Phasen mit steigender Temperatur wird durch einen Ordnungs- Unordnungsübergang erklärt. Eine genaue Charakterisierung des Übergangs müßte anhand der elektronischen Zustände erfolgen und konnte in der vorhandenen Apparatur nicht durchgeführt werden. Beim Heizen auf 170 K desorbiert das CO schon teilweise, so daß die Bedeckung sinkt und aus der (2×1) -Struktur die (3×1) -Struktur erzeugt werden kann. Bei der (2×1) -Struktur handelt es sich um die bereits in früheren Arbeiten untersuchte Struktur mit einer Bedeckung von $\Theta_{\text{CO}} = 0.5$, bei der das CO endständig mit dem Kohlenstoffatom über einem Kupferatom gebunden ist.

Erfolgt die CO-Adsorption bei $T_S < 50$ K, bildet sich nach einer Begasung von 1.1 L eine (3×1) -Struktur, die bei 1.65 L in eine $c(4 \times 3)$ -Struktur übergeht. Bei weiterer Begasung wird die $c(4 \times 3)$ -Struktur zunächst entlang der $[001]$ -Richtung ungeordnet. Nach noch höherem CO-Angebot (ca. 3.5 L) bildet sich eine Phase, die entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung die siebenfache Kupferperiodizität aufweist und ebenfalls entlang der $[001]$ -Richtung ungeordnet ist. Durch Erwärmen auf $T_S > 120$ bzw. $T_S > 80$ K werden die (3×1) -Struktur bzw. die $c(4 \times 3)$ -Struktur irreversibel ungeordnet. Durch Anlassen auf 160 K können dann die gut geordneten oben beschriebenen (3×1) - bzw. (2×1) -Phasen erzeugt werden. Im Gegensatz zur (2×1) -Struktur kann die $c(4 \times 3)$ -Struktur nicht durch die ausschließliche Besetzung von on-top Plätzen erklärt werden. In Verbindung mit der Beobachtung, daß die bei $T_S < 50$ K adsorbierten Moleküle beweglicher sind als die bei $T_S > 120$ K adsorbierten, kann angenommen werden, daß bei tiefen Temperaturen andere Bindungszustände und/oder Plätze eingenommen werden. Diese Vermutung müßte durch eine Analyse der elektronischen Zustände oder der lokalen Adsorptionsgeometrie bewiesen werden.

Wie die Streuexperimente mit thermischen Heliumatomen zeigen, gibt es sowohl beim physisorbierten N_2 als auch beim chemisorbierten CO eine Vielzahl unterschiedlicher Strukturen, die teilweise mit anderen Methoden nicht zerstörungsfrei charakterisiert werden können.

Literaturverzeichnis

- [1] L. W. Bruch, Surf. Sci. 125 (1983) 194.
- [2] G. Vidali, G. Ihm, H. Y. Kim und M. W. Cole, Surf. Sci. Rep. 12 (1991) 135.
- [3] G. Comsa, K. Kern und B. Poelsema, *Springer Series in Surface Sciences* 27, Hrsg. E. Hulpke, (Springer, Berlin 1992) 243.
- [4] C. Ramseyer, C. Girardet, P. Zeppenfeld, J. Goerge, M. Büchel und G. Comsa, Surface Science 313 (1994) 251.
- [5] R. D. Diehl und S. C. Fain, Jr., Surf. Sci. 125 (1983) 1168.
- [6] V. R. Bhethanabotla und W. A. Steele, J. Chem. Phys. 91 (1989) 4346.
- [7] D. Marx, O. Opitz, P. Nielaba und K. Binder, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 2908.
- [8] I. N. Levine, *Physical Chemistry* (McGraw-Hill, 3. Aufl., New York 1988).
- [9] J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. 28 (1932) 28.
- [10] M. Bertolo und K. Jacobi, Surf. Sci. 265 (1992) 1.
- [11] *Interaction of atoms and molecules with solid surfaces*, Hrsg. V. Bortolani, N. H. March und M. P. Tosi (Plenum Press, New York 1990) 569.
- [12] J. Goerge, P. Zeppenfeld, M. Büchel, R. David und G. Comsa, Surface Science 331-333 (1995) 1038.
- [13] U. Garibaldi, A. C. Levi, R. Spadacini und G. E. Tommei, Surf. Sci. 48 (1975) 649.
- [14] N. Esbjerg und J. K. Nørskov, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 807.

- [15] B. Poelsema und G. Comsa, *Scattering of Thermal Energy Atoms*, Hrsg. G. Höhler, Springer Tracts in Modern Physics 115, (Springer, Berlin 1989).
- [16] R. David, K. Kern, P. Zeppenfeld und G. Comsa, Rev. Sci. Instrum. 57 (1986) 2771.
- [17] *Grundlagen der Vakuumtechnik, Berechnungen und Tabellen*, Kat.-Nr. 19989 (Leybold AG, Köln 1987).
- [18] *Partialdruckmessung in der Vakuumtechnik*, Nr. BG 800169 PD, (Balzers AG, Liechtenstein 1993).
- [19] S.-K. Wang, J. C. Newton, R. Wang, H. Taub, J. R. Dennison und H. Shechter, Phys. Rev. B. 39 1989 10331.
- [20] E. Umbach, Appl. Phys. A47 (1988) 25.
- [21] M. J. Breitschaffer, E. Umbach und D. Menzel, Surf. Sci. 178 (1986) 725.
- [22] M. Golze, M. Grunze, R. K. Discroll und W. Hirsch, Appl. Surf. Sci. 6 (1981) 464.
- [23] D. Heskett, A. Baddorf und E. W. Plummer, Surf. Sci. 195 (1988) 94.
- [24] R. Raval, M. A. Harrison und D. A. King, Hrsg.: J. C. Campuzano, *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis 3A*, (Elsevier, Amsterdam 1990).
- [25] M. Grunze, R. K. Discroll, G. N. Burland, J. C. L. Cornish und J. Pritchard, Surf. Sci. 89 (1979) 381.
- [26] R. Spitzel, H. Niehus und G. Comsa, Surf. Sci. 250 (1991) L355.
- [27] P. Zeppenfeld, J. Goerge, M. Büchel, R. David und G. Comsa, Surf. Sci. 318 (1994) L1187.
- [28] W. Brenig, persönliche Mitteilung.
- [29] C. R. Arumainayagam, J. A. Sinnnett, M. C. McMaster und R. J. Madix, J. Chem. Phys. 95 (1991) 5437.
- [30] G. L. Price und J. A. Venables, Surf. Sci. 59 (1976) 509.

- [31] T. L. Hill, J. Chem. Phys. 17 (1949) 520.
- [32] P. Zeppenfeld, J. Goerge, M. Büchel, R. David, G. Comsa, C. Ramseyer and C. Girardet, Phys. Rev. B 50 (1994) 14667.
- [33] P. Zeppenfeld, K. Kern, R. David, K. Kuhnke und G. Comsa, Phys. Rev. B 38 (1988) 12329.
- [34] S. Kirkpatrick, C. Gelatt und M. Vecchi, Science, 220 (1983) 671.
- [35] W. A. Steele, *The Interaction of Gases with Solid Interfaces*, Properties of Interfaces 3, The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics 14, Hrsg. D.H. Everett, (Pergamon Press, Oxford 1974).
- [36] S. E. Roosevelt und L. W. Bruch, Phys. Rev. B 41 (1990) 12236.
- [37] M. L. Klein (Hrsg.) und R. A. Aziz, *Inert Gases: Potentials, Dynamics, and Energy Transfer in Doped Crystals*, Springer Series in Chemical Physics 34, (Springer, Berlin 1984).
- [38] C. Ramseyer, persönliche Mitteilung.
- [39] D. A. King und D. P. Woodruff, *Chemisorption Systems Part A*, Hrsg.: J. C. Campuzano, The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis 3A, (Elsevier, Amsterdam 1990) 389.
- [40] P. A. Taylor, P. B. Rasmussen, C. V. Ovensen, P. Stoltze und I. Chorkendorff, Surf. Sci. 261 (1992) 191.
- [41] G. A. Mills und F. W. Steffgen, Catal. Rev. 8 (1973) 189.
- [42] W. L. Lom und A. F. Williams, *Substitute Natural Gas, Manufacture and Properties*, (Wiley, New York 1976).
- [43] L. L. Anderson und D. A. Tillman, *Synthetic Fuels from Coal*, (Wiley-Interscience, New York 1979).
- [44] M. A. Chesters, G. S. McDougall, M. E. Pemble und N. Sheppard, Surf. Sci. 164 (1985) 425.

- [45] M. A. DeAngelis, A. M. Glines und A. B. Anton, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 8582.
- [46] A. Baraldi, V. R. Dhanak, G. Comelli, K. C. Prince und R. Rosei, *Surf. Sci.* 293 (1993) 246.
- [47] J. J. Weimer, J. Loboda-Cackovic und J. H. Block, *Surf. Sci.* 316 (1994) 123.
- [48] J. D. Batteas, A. Barbieri, E. K. Starkey, M. A. Van Hove und G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* 313 (1994) 341.
- [49] P. Hofmann, S. R. Bare und D. A. King, *Surf. Sci.* 117 (1982) 245.
- [50] M. D. Alvey, M. J. Dresser und J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.* 165 (1986) 447.
- [51] K. Horn, J. DiNardo, W. Eberhardt, H.-J. Freud und E.W. Plummer, *Surf. Sci.* 118 (1982) 465.
- [52] M. Christiansen, E. V. Thomsen und J. Onsgaard, *Surf. Sci.* 261 (1992) 179.
- [53] P. R. Norton, R. L. Tapping und J. W. Goodale, *Surf. Sci.* 72 (1978) 33.
- [54] S. A. Isa, R. W. Joyner und M. W. Roberts, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 11 (1977) 377.
- [55] S. A. Isa, R. W. Joyner und M. W. Roberts, *Chem. Soc. Faraday Trans. 1* (1978) 546.
- [56] W. Akemann und A. Otto, *Surf. Sci.* 287/288 (1993) 104.
- [57] Ph. Avouris, N. J. DiNardo und J. E. Demuth, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 491.
- [58] Y. P. Feng und M. H. W. Chan, *Chem. Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 3822.
- [59] S. C. Fain, Jr., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90 (1986) 211.
- [60] H. You und S. C. Fain, Jr., *Surf. Sci.* 151 (1985) 361.
- [61] K. Morishige, C. Mowforth und R. K. Thomas, *Surf. Sci.* 151 (1985) 289.
- [62] H. Wiechert und St.-A. Arlt, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 2090.
- [63] D. Marx, S. Sengupta, P. Nielaba und K. Binder, *Surf. Sci.* 321 (1994) 195.

- [64] C. Harendt, J. Goschnick und W. Hirschwald, *Surf. Sci.* 152/152 (1985) 453.
- [65] H. P. Butz, R. Feltgen, H. Pauli und H. Vehmeyer, *Z. Physik* 247 (1971) 70.
- [66] B. Poelsema, L. K. Verheij und G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1982) 1731.
- [67] L. J. Beeby, *J. Phys. C., Solid State Phys. IV* (1971) L359.
- [68] L. D. Peterson und S. D. Kevan, *Phys. Rev. Lett.* 65 20 (1990) 2563.
- [69] L. D. Peterson und S. D. Kevan, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 2281.
- [70] D. H. Wei, D. C. Skelton und S. D. Kevan, *Surf. Sci.* 326 (1995) 167.
- [71] J. V. Nekrylova, C. French, A. N. Artsyukhovich, V. A. Ukraintsev und I. Harrison, *Surf. Sci. Lett.* 295 (1993) L987.
- [72] K. Horn, M. Hussain und J. Pritchard, *Surf. Sci.* 63 (1977) 244.
- [73] I. Bonicke, W. Kirstein, S. Spinzig und F. Thieme, *Surf. Sci.* 313 (1994) 231.
- [74] W. Kirstein, B. Krüger und F. Thieme, *Surf. Sci.* 176 (1986) 505.
- [75] J. F. Wendelken und M. V. K. Úlehla, *J. Vac. Sci. Technol.* 16 (1979) 441.
- [76] J. Rogozik, H. Scheidt, V. Dose, K. C. Prince und A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* 145 (1984) L481.
- [77] D. P. Woodruff, B. E. Hayden, K. Prince und A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* 123 (1982) 397.
- [78] Ph. Hofmann, K.-M. Schindler, S. Bao, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw und D. P. Woodruff, *Surf. Sci.* 337 (1995) 169.
- [79] R. Dippel, D. P. Woodruff, X.-M. Hu, M. C. Asensio, A. W. Robinson, K.-M. Schindler, K.-U. Weiss, P. Gardner und A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1543.
- [80] R. Davis, R. Lindsay, K.G. Purcell, G. Thornton, A. W. Robinson, T. P. Morrison, M. Bowker, P. D. A. Pudney und M. Surman, *J. Physics: Condensed Matter* 3 suppl. A (1991) S297.

- [81] E. Holub-Krappe, K. C. Prince, K. Horn und D. P. Woodruff, Surf. Sci. 173 (1986) 176.
- [82] G. Mayer, B. Neu und K. H. Rieder, Chem. Phys. Lett. 240 (1995) 379.
- [83] V. Fritzsche, O. Knauff und H. P. Bonzel, Phys. Rev. B 49 (1994) 10643.
- [84] C. Zhao und M. A. Passler, Surf, Sci. 320 (1994) 1.
- [85] N. Sheppard und N. T. Nguyen, Adv. IR Raman Spectrosc. 5 (1987) 67.
- [86] A. Grossmann, W. Erley und H. Ibach, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 2078.
- [87] C. Hähner, J. P. Toennies und Ch. Wöll, Appl. Phys. A 51 (1990) 208.

Danksagung

Ich möchte mich bei Prof. Dr. G. Comsa bedanken. Er hat diese Arbeit am Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik ermöglicht und durch wertvolle Hinweise und Kontakte entscheidend zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Peter Zeppenfeld und Dr. R. David für die intensive Betreuung. Herrn Dr. David danke ich dabei insbesondere für die stete Hilfsbereitschaft und viele nützliche Hinweise bei allen apparativen Fragen. Dr. Peter Zeppenfeld möchte ich vor allem für die stete Hilfe bei physikalischen Problemen sowie für die kritische Diskussion des Manuskripts danken.

Ebenso möchte ich mich bei Prof. Dr. C. Girardet, Dr. Christoph Ramseyer und Arnauld Marmier für den viel zu kurzen Aufenthalt an der Université de Franche-Comté in Besançon und deren Zusammenarbeit bei den numerischen Rechnungen bedanken.

Verena Diercks und Michael Büchel möchte ich für die Zusammenarbeit bei der Durchführung und Auswertung der Experimente bedanken. Ich möchte mich aber auch bei den Zimmergenossen Christoph Romainczyk, Michael Krzyzowski und Christian Tölkes für das gute Klima im Büro und so manche gehaltvolle Diskussion bedanken.

Ich bedanke mich auch bei Herrn K. Veltmann für die technische Hilfe im Labor und den Mitarbeitern der beiden Werkstätten für die prompte Hilfe bei Reparaturen.

Nicht zuletzt ein Dank an alle Diplomanden und Doktoranden des Instituts für alle fachlichen und nichtfachlichen Beiträge und Aktivitäten.

Schließlich bedanke ich mich bei meiner Mutter, meinem Bruder und Maren Jaks, die mir während meines Studiums und der Doktorarbeit zu Seite standen und mich in allen persönlichen Dingen unterstützten.

Jül-3198
Februar 1996
ISSN 0944-2952